MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

BEIRAT:

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · W. BÖTTGER-HANNOVER
H. V. A. BRISCOE-LONDON · F. EMICH† -GRAZ · B. FLASCHENTRÄGER-ZÜRICH · A. FRANKE-WIEN · M. FURTER-ZÜRICH · E. GLEDITSCH-OSLO · J. HEYROVSKÝ-PRAG · O. HÖNIGSCHMID-MÜNCHEN · H. LIEB-GRAZ · J. LINDNER-INNSBRUCK · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT E. SPÄTH-WIEN · L. v. SZEBELLÉDY-BUDAPEST · P. A. THIESSEN-BERLIN · P. WENGER-GENF · L. ZECHMEISTER-PÉCS

SCHRIFTLEITUNG:

A. A. BENEDETTI-PICHLER
NEW YORK

W. F. EHRET
NEW YORK

J. W. MATTHEWS
LONDON

F. HECHT
WIEN

BAND XXIX, DRITTES UND VIERTES HEFT
MIT 56 TEXTABBILDUNGEN
(ABGESCHLOSSEN AM 1. OKTOBER 1941)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1941

Mikrochemie

Die Zeitschrift

„Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"

erscheint zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Je 3—4 Hefte bilden einen Band. Der Preis des Bandes beträgt RM 40.—.

In der Regel können Originalarbeiten nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als einen Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Eingangs versehen und der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig erledigen. Abhandlungen polemischen Inhaltes werden nur dann zugelassen, wenn sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten. Die Entscheidung über die Aufnahme steht allein der Schriftleitung zu.

Manuskripte sind zu senden an die

Schriftleitung der „Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"
Wien I, Schottengasse 4;

aus den Vereinigten Staaten von Nordamerika an

Editors of Mikrochemie, Chemistry Department, New York University, Washington Square, New York, N. Y./USA.

Beiträge werden in deutscher, englischer, französischer oder italienischer Sprache angenommen. Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die Verfasser erhalten eine *Fahnenkorrektur*; Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden. Bei Beiträgen von in weit entfernten oder überseeischen Ländern wohnenden Mitarbeitern werden die Korrekturen dieser Beiträge im Interesse eines beschleunigten Erscheinens von der Schriftleitung gelesen. Wird jedoch die Übersendung von Fahnenabzügen zur Korrektur gewünscht, so muß die sich daraus ergebende spätere Veröffentlichung von dem Verfasser in Kauf genommen werden.

Die Verfasser erhalten für ihre Arbeit einen Unkostenersatz von RM 20.— für den Druckbogen, im Höchstfalle RM 30.— für eine Arbeit.

Die Mitarbeiter erhalten von Abhandlungen 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zwecks Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei zur Verfügung.

Im Interesse der unbedingt gebotenen Sparsamkeit wollen die Herren Verfasser auf knappste Fassung ihrer Arbeiten und Beschränkung des Abbildungsmaterials auf das unbedingt erforderliche Maß bedacht sein.

Springer-Verlag OHG. in Wien I

XXIX. Band — Inhaltsverzeichnis — 3. und 4. Heft

Seite

In Memoriam Friedrich Emich 159

Tschermak-Seysenegg, A. v. Zur Demonstration der Kristallisationsströme 160

Kocsis, E. A. Zur Tüpfelanalyse von Kupfer, Silber und Nickel.... 166

Martini, A. Eine neue spezifische und sehr empfindliche mikrochemische Reaktion des Coffeins..... 170

Martini, A. Über einige mikrochemische Erkennungs- und Unterscheidungsreaktionen der Anionen CrO_4'', Cr_2O_7'' und SCN' 173

Schulek, E. und **P. Rózsa.** Cerimetrisches Verfahren zur Bestimmung der Chinone, insbesondere des 2-Methyl-1,4-naphthochinons mit Vitamin K-ähnlicher Wirkung. Eine Farbreaktion des 2-Methyl-1,4-naphthochinons 178

Fortsetzung auf der III. Umschlagseite

Friedrich Emich

In Memoriam

Dieses und das folgende Heft sind dem Andenken des Begründers der chemischen Mikromethoden gewidmet. Ausgehend von den mikroskopischen Nachweisreaktionen, die in der zweiten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts ausgearbeitet worden waren, und von einigen vereinzelten quantitativen Versuchen mit kleinen Stoffmengen, hat *Emich* im Zeitraum von 1900 bis 1910 ein System von Mikromethoden für die qualitative und quantative chemische Analyse in großen Umrissen ausgebaut. Seine grundlegende Idee, alle Arten chemischer und physikochemischer Versuche auf kleinem und kleinstem Maßstab auszuführen, eröffnete ein Arbeitsfeld von unabsehbaren Ausmaßen. *Emich* hat sich bis an sein Lebensende an der weiteren Erforschung beteiligt und durch die Originalität der von ihm in Anwendung gebrachten Methoden zu einer erfrischenden Umwälzung in der analytischen Praxis beigetragen.

Emich hat durch mehrere umfangreiche Darstellungen des Gebietes und durch zahlreiche Vorträge zur Verbreitung und Erkenntnis mikrochemischer Methoden beigetragen. Als kennzeichnend für sein Wesen sei hervorgehoben, daß er sich nie entschließen konnte, eine scharf umrissene Definition des von ihm ins Leben gerufenen Fachgebietes zu geben. *Emich* zog vor, durch Tat und Beispiel zu wirken, und als echter Naturforscher war er sich der Unzulänglichkeit künstlich gezogener Schranken zu sehr bewußt.

Bescheidenheit und Zurückhaltung haben *Emich* verhindert, in der breiten Öffentlichkeit seine Persönlichkeit voll zu entfalten. Nur seine Freunde und Schüler hatten Gelegenheit, das volle Ausmaß seiner rückhaltlosen Bewunderung der Unbeirrbarkeit und Schönheit der Naturerscheinungen zu ahnen. Seine ungewöhnliche Gabe, formvollendete Rede und auserlesene Experimentierkunst mit überzeugender Logik zu einem untrennbaren Ganzen zu verweben, gab *Emichs* Vorlesungen einen seltenen Zauber, der für viele seiner ehemaligen Hörer auch in der Erinnerung an Kraft nichts verloren hat. *Emichs* vornehmes Wesen und seine redliche Aufrichtigkeit haben ihm die Zuneigung von Fachgenossen aus vielen Nationen und allen Weltteilen gewonnen.

Emichs Geist lebt. Es geschieht mit Freude und Stolz, daß wir uns des Mannes erinnern.

Die Schriftleitung

Zur Demonstration der Kristallisationsströme.

Von

A. von Tschermak-Seysenegg, Prag.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 8. November 1940.)

Für den mikrochemisch Interessierten, mag er von der Kristallographie oder der physikalischen Chemie oder auch von der Medizin her kommen — etwa nach Analogien zur Elektrophysiologie oder zur Immunitätslehre suchend —, stellen die elektrischen Erscheinungen beim Kristallisieren ein besonders reizvolles Tatsachengebiet dar, das erst im Laufe der letzten Jahre erschlossen worden ist.[1] Eine solche Vielseitigkeit an Interesse zeichnet ja überhaupt die mikrochemische Forschung aus, wie sie die großen Meister *Emich* und *Pregl* begründet haben. In diesem Sinne sei die Beisteuerung des nachstehenden kleinen Beitrages gestattet.

Da ich vor Jahresfrist in dieser Zeitschrift [Mikrochem. **27**, 96 (1939)] eine ausführliche Darstellung meiner fortgesetzten Studien über Kristallisationsströme gegeben habe, mag es hier genügen, die an einer kurz zu beschreibenden Vorrichtung demonstrierbaren Hauptbefunde in Erinnerung zu rufen. Als Material zur Beobachtung von Kristallisationsströmen empfehlen sich Schmelzen oder übersättigte Lösungen von Salzhydraten (in erster Linie Natriumacetat-Trihydrat), welche auf Impfung mit einem geeigneten Keim rasch auskristallisieren und dabei eine direkte Ableitung der elektrischen Ladungen, die in der nächsten Umgebung der

[1] Vgl. meine Veröffentlichungen: Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. **79**, 465 (1931): „Studien über elektrische Erscheinungen beim Kristallisieren"; Forsch. u. Fortschr. **7**, 254 (1931): „Elektrische Erscheinungen beim Kristallisieren"; Verh. dtsch. physiol. Ges. Bonn 1931 in Ber. ges. Physiol. exp. Pharmakol. **61**, 379 (1931): „Kristallisations- und Bioaktionsströme", ausführlich: Pflügers Arch. ges. Physiol. Menschen Tiere **228**, 225 (1931); Med. Klin. **28**, 287 (1932): „Über Kristallisationsanalogien zu den Begriffen der Immunität, Infektiosität und Erregungsleitung"; Schweiz. med. Wschr. **65**, 555 (1935): „Über den Begriff der Spezifität, der Immunität und Infektiosität an Kristallschmelzen"; Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr. **101**, 230 (1939): „Weitere Studien über Kristallisationselektrizität"; Forsch. u. Fortschr. **15**, Nr. 22, 284 (1939): „Neue Studien über Kristallisationselektrizität"; Mikrochem. **27**, 96 (1939): „Mikro-Kristallisationsstudien an übersättigten Lösungen".

Erstarrungsfront auftreten, durch eingesenkte Metallelektroden gestatten — aber auch eine indirekte, durch zwischengeschaltete, nicht miterstarrende Schichten geeigneter Salzlösungen. Ohne „Infizierung" lassen sich die Proben — am sichersten in einem Einschmelzrohr — durch unbegrenzte Zeit aufbewahren, und zwar auch dann, wenn infolge stärkerer Konzentrierung bzw. länger dauernder Erhitzung der Schmelze Kristalle niederer Hydratstufen (speziell von Natriumacetat-Dihydrat) aufgetreten sind. Solche — ebenso wie andere heteromorphe Kristalle oder sonstige beliebig rauhe, wenn nur „sterile" Fremdkörper — verhalten sich, offenbar infolge von Verschiedenheit im Raumgitter und in der Kristallstruktur (Art der Ineinanderstellung der Raumgitter), als nichtinfektiös; die Trihydrat-Mutterlauge erweist sich ihnen gegenüber als immun. Auch läßt sich durch künstliche Stromzufuhr mittels der eingesenkten Elektroden die Unschädlichkeit von Elektrolyse bzw. Gasentwicklung nachweisen.

Im Gegensatze dazu wirken Kristalle des gelösten Salzhydrates als „infektiöse" Keime, die durch Gefrierenlassen,[1] d. h. Entzug des Lösungs-, nicht auch des Kristall- oder Hydratwassers selbst, entstehen. Durch starke Abkühlung — mittels eines Sprays von Äthylchlorid (sog. Kelen), noch besser durch Eintauchen in flüssige Luft — läßt sich dementsprechend eine „Impfung durch die Glaswand hindurch" bewerkstelligen. Es gelangen dabei solche Kristalle zur Abscheidung, zu denen die gelösten Teilchen passen wie der Schlüssel zum Schloß, so daß „Verzinkung" beider eintritt.

Gewiß liegt der Gedanke nahe, daß auch in Fällen von anscheinend spontaner oder mechanisch ausgelöster Erstarrung übersättigter Lösungen nicht ein bloß höherer Grad von Übersättigung, sondern eine lokale Bildung oder ein lokales Bereitstehen eines spezifischen Keimes vorliege. Solches ergibt sich leicht durch abgesondertes Eintrocknen eines Lösungstropfens an einer abliegenden Stelle des Aufbewahrungsgefäßes und durch eine bei späterer Gelegenheit eintretende Berührung von Lösung und Tropfenrückstand. Örtliches Gefrieren wie örtliches Eintrocknen führt eben zu einer Abtrennung der Substanz vom Lösungswasser, ohne deren Trihydratkonstitution selbst zu verändern. In diesem Sinne kann schon mäßige örtliche Erwärmung wirken, während höhere zu schrittweiser Abgabe des Kristallwassers führt. Solange letzteres im Natriumacetat unter Trihydratbildung enthalten ist, erweisen sich dessen Kristalle für eine gleichgeartete Lösung als infektiös — nicht aber gilt Analoges,

[1] Hierauf und nicht auf Isomorphie ist wohl auch die seinerzeit von *R. Roozeboom* [Recueil Trav. chim. Pays-Bas **3**, 48 (1884) — vgl. Fußnote 1 auf S. 163: *W. Ostwald*, a. a. O., S. 772] gemachte Beobachtung zu beziehen, daß in einer übersättigten Lösung von Schwefeldioxyd-Hydrat Einbringen von Eis infizierend wirkt wie ein fester Keim der Substanz selbst.

wenn dem Acetat der Gehalt an Kristallwasser darunter reduziert oder völlig entzogen wird, so daß niedere Hydrat- bis Anhydratstufen entstehen.

Unsere Erfahrungen berechtigen zu der Auffassung, daß in Lösungen von Salzhydraten das Wasser in *zweierlei* Form vorhanden ist: erstens als *inter*molekulares Lösungs-, Adhäsions- oder Solvatwasser, zweitens als *intra*molekulares Kristall- oder Konstitutionswasser.[1] Das letztere erweist sich als stärker verankert und bei festem Zustand für die Kristallform, bzw. für Raumgitter und Kristallstruktur mitbestimmend. Entziehung des Lösungswassers macht den festen Rückstand „infektiös" für übersättigte Lösungen der gleichgearteten Substanz, Entziehung des Kristallwassers hingegen nimmt dem festen Rückstand infolge Veränderung der kristallographischen Konstitution, neben der chemischen, die „Infektiosität" für übersättigte Lösungen der ursprünglichen Substanz. Die Doppelnatur des Wassergehaltes verrät sich hier geradezu mikro-kristallchemisch.

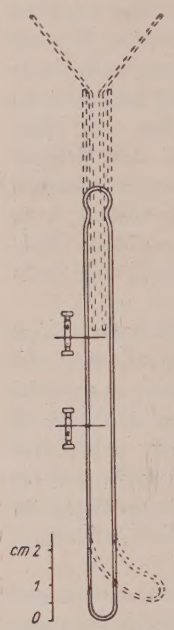


Abb. 1. Längsschnitt durch das Einschmelzrohr zur Demonstration der Impfung durch die Glaswand, zur Ableitung der Kristallisationsströme und zur Wiederauflösung.

Am anschaulichsten wirkt die Produktion lokaler Erstarrung an dem einen Ende eines mit Salzhydratlösung gefüllten Glasrohres und das anschließende Fortschreiten der Kristallisation mit charakteristischer, von Konzentration und Temperatur abhängiger Geschwindigkeit bis an das andere Ende. Dabei läßt sich der Ablauf der Erstarrungsfront auf einem Filmband, das hinter dem Glasrohr abläuft, in einer Schräglinie photographisch registrieren, während die eingesenkten Metallelektroden gerade Schattenlinien zeichnen (vgl. Abb. 2 und 3). Anderseits kann man das vollendete Auskristallisieren im Einschmelzrohr bequem rückgängig machen, indem man dieses für einige Zeit in heißes Wasser (über 56° C) einstellt oder einsenkt, bis der

[1] In analoger Weise ist an anorganischen Hydraten und Hydrogelen, insbesondere Kieselsäuren, nach den grundlegenden Untersuchungen von *G. v. Tschermak-Seysenegg* [S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb **115**, 233 (1903); **121**, 743 (1912); Z. physik. Chem. **53**, 349 (1905); Z. anorg. allg. Chem. **63**, 230 (1909)] Benetzungs- oder Lösungswasser und chemisch gebundenes Wasser zu unterscheiden. Die Abgabe von ersterem verrät sich nämlich durch eine steilere Abfallstrecke in der Trocknungs-Gewichtskurve, der Übergang zur Entbindung von Kristallwasser durch Abknicken in eine minder steile Abfallstrecke, also durch eine charakteristische Hemmung. — Über Analogien hierzu in der lebenden Substanz vgl. *A. v. Tschermak-Seysenegg*, Allgemeine Physiologie, Bd. I. Berlin 1916—1924. S. 175ff.

letzte Rest an festem Trihydratrückstand geschwunden ist, höchstens — bei hoher Konzentration und nicht zu hoher Temperatur — die anders geformten, nichtinfektiösen Dihydratkristalle auftreten. Diese stete Reversibilität macht die Demonstration besonders lehrreich und didaktisch bequem verwertbar, da die übersättigte Lösung nicht aus einem Behälter entnommen und berührt werden muß, wobei immer die Gefahr einer ungewollten Infektion gegeben ist. Natürlich lassen

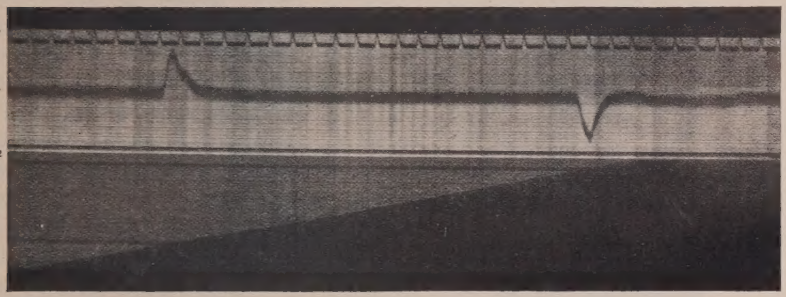


Abb. 2. Kristallisationsströme an Natriumacetatschmelze (*oben*) bei Direktableitung durch eingesenkte Platindrähte am Saitengalvanometer, (*unten*) mit gleichzeitiger Registrierung der Elektrodenschattenlinien und der gleichmäßig fortschreitenden Erstarrungsfront (Vers. 39).

sich noch andere Varianten dieser so reizvollen Versuche an Kristallschmelzen ersinnen, zu deren Begründung die Studien von *Wilhelm Ostwald*,[1] auf welche bei dieser Gelegenheit mit Nachdruck verwiesen sei, wesentlich beigetragen haben.

Als Spezialform für solche Demonstrationszwecke und zugleich zur Vorführung der Kristallisationsströme sei folgende kleine Vorrichtung empfohlen, die leicht und billig herstellbar ist (vgl. Abb. 1). Ein ziemlich wandstarkes Glasrohr von etwa 8 mm äußerem, 6 mm innerem Durchmesser wird einseitig zugeschmolzen, gegebenenfalls mit leichter Schwenkung des unteren Endes, um bequem in eine mit flüssiger Luft zu füllende Schale eingesenkt werden zu können. In das Rohr sind seitlich zwei starke Platindrahtspitzen als Elektroden eingeschmolzen. In etwa 11 bis 12 cm Länge wird das Rohr eingeengt, um es später hier zuschmelzen zu können. Sodann wird es durch einen langen Trichter, der durch die

[1] *W. Ostwald*, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl., Bd. II, 2. Teil, drittes Kapitel, Abschnitt C. Leipzig 1896—1902. S. 699—784. Das klassische Werk bringt nicht bloß eine erschöpfende Zusammenfassung der älteren Beobachtungen und Theorien betreffs Übersättigung von Lösungen, sondern bietet auch eine reiche Zahl eigener Studien und origineller Betrachtungen, besonders was die untere Größengrenze der spezifischen Keime — nämlich 10^{-9} bis 10^{-12} — anbelangt [vgl. auch die bezügliche erstmalige Veröffentlichung Z. physik. Chem. **22**, 289 (1897)].

Halsstelle, gegebenenfalls bis zu den Drahtspitzen, reicht, mit der vorbereiteten Schmelze genügend hoch — aber wieder nicht *zu* hoch — gefüllt, endlich der Trichter rasch herausgezogen. Bei all diesen Maßnahmen ist jede Benetzung der Zuschmelzgegend sorgfältig zu vermeiden; im Notfalle muß diese säuberlich trocken geputzt werden. Endlich wird der Hals — unter Berücksichtigung der Nähe des Flüssigkeitszylinders — sorgfältig zugeschmolzen, der Rohransatz dabei abgedreht. Wenn dabei durch einen unglücklichen Zufall doch eine Infektion unterläuft, also Erstarrung erfolgt, genügt das Einsenken des offenen Glasrohres (unter Aufsetzen eines Glashütchens zur Wasserdampfkondensation und Auswaschung des offenen Endes) in ein Wasserbad, dessen Temperatur allmählich auf über 56° C gebracht wird, um die auskristallisierte Probe wieder zu verflüssigen.

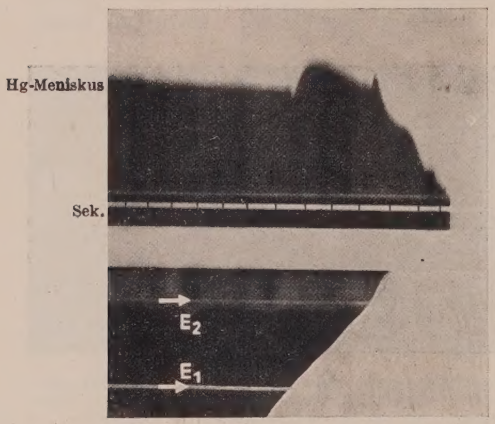


Abb. 3. Kristallisationsströme an Natriumacetatschmelze (*oben*) bei Direktableitung durch eingesenkte Platindrähte am Capillarelektrometer, (*unten*) mit gleichzeitiger Registrierung der Elektrodenschattenlinien (E_2, E_1) und der etwas ungleichmäßig fortschreitenden Erstarrungsfront (Vers. 279).

Zur Demonstration der Kristallisationsströme werden endlich die äußeren Enden der eingesetzten Platindrähte in geeigneter Weise zu einem Stromindikator — nämlich einem Intensitätsmesser, so besonders einem Saitengalvanometer (vgl. Abb. 2), oder einem Spannungsmesser, so einem Capillarelektrometer (vgl. Abb. 3), abgeleitet. Im ersteren Falle scheint der Strom einer raschen Abnahme zu unterliegen, da die Lösung bzw. das Erstarrungsmagma wie ein Kondensator wirkt, während die Potentialschwankungen in Wahrheit erheblich langsamer verlaufen. Bei Verwendung von direkt erreichten Platinelektroden ergibt sich im zweiten Falle eine positive Hauptladungszone, gefolgt von einer negativen und weiteren Zonen wechselnden Potentials. (Gegenteilig verhält sich Kohle mit negativer Hauptladungszone, der jedoch eine positive Vorschwankung vorausgeht.) Am Einschmelzröhrchen ist das gleichzeitige Freiwerden einer erheblichen Menge von Lösungswärme merklich. Bezüglich der Grundlage der neuartigen Form von zonaler Elektrizitätserzeugung durch Kristallisation genüge es hier, an die von mir entwickelte Vorstellung zu erinnern, daß die Kristallisationsströme durch eine dehydratative Änderung des

Verhaltens der als „flüssige Kristalle“[1] auffaßbaren Salzteilchen zum Lösungswasser hervorgerufen werden. Bloße Rüttel-, Reibungs-, Thermo- oder Konzentrationsströme kommen nur als Komplikationen, nicht aber als Ursache in Betracht. Die Benutzung der bescheidenen kleinen Einrichtung zur Demonstration kristallmikrochemischer und kristallelektrischer Erscheinungen an übersättigten Lösungen darf schon mit Rücksicht auf die vielfältige Verwendbarkeit und ständige Bereitschaft empfohlen werden.

Zusammenfassung.

Zur Demonstration der Erscheinungen an übersättigten Lösungen, insbesondere Salzhydratschmelzen, wird deren Einschließen in Einschmelzröhrchen empfohlen, in die zur Ableitung von Kristallisationsströmen seitlich Platinelektroden eingesetzt sind. Die Infizierung läßt sich mittels „Impfung durch die Glaswand“ bewerkstelligen, indem durch lokales Ausfrierenlassen bzw. Entziehen von Lösungswasser, nicht auch des Kristall- oder Hydratwassers, ein entsprechender Kristallkeim erzeugt wird. Durch Erwärmen des Röhrchens ist bequem Wiederauflösung erreichbar.

Summary *(L).*

The demonstration of the peculiarities of over saturated solutions is carried out best in sealed tubes, into the side of which two platinum wires are fused in so as to divert the cristallization currents.

The infection is effected by "inoculation throughout the wall", after provoking by local freezing the appearance of a corresponding cristal germ by separation of solvent water, but not of cristal nor hydrate water.

When heated, it is easy to reproduce the solution.

Résumé *(W).*

Pour démontrer les phénomènes se rapportant à des solutions sursaturées, de particulier à des fusions d'hydrates de sels, l'auteur recommande de les introduire dans de petits tubes à fusion. Pour dévier les courants de cristallisation, on fixe dans ceux-ci, latéralement des électrodes de platine. On peut réaliser «l'infection» au moyen d' «inoculation à travers la paroi de verre», tandis qu'on engendre un germe de cristallisation par refroidissement local ou par élimination d'eau de solution (mais non pas d'eau de cristallisation ou d'hydratation). Il est facile de reproduire la solubilisation nouvelle en chauffant l'éprouvette.

[1] Vgl. die jüngste Darstellung des Fragenkomplexes „Kristallinische Flüssigkeiten“ durch *C. Weygand*, Sitz. Ber. d. Leop. Carolin. Akademie 20. IX. 1928.

Mitteilung aus dem Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität Szeged, Ungarn. Vorstand: Prof. Dr. *A. v. Kiss*.

Zur Tüpfelanalyse von Kupfer, Silber und Nickel.

Von

E. A. Kocsis.

(Nach Versuchen von Gy. Feuer, T. Horváth, E. Kovács und L. Molnár.)

(Eingelangt am 11. November 1940.)

Auf Grund unserer Versuche sind wir zu dem Ergebnis gelangt, daß *m*- und *p*-Aminobenzoesäure bzw. *o*- und *p*-Aminophenol zur Tüpfelreaktion[1] von Kupfer, Silber und Nickel brauchbar sind. Die genannten Substanzen geben mit diesen Ionen auch bei sehr geringer Konzentration farbige Verbindungen. Sie erzeugen auf Filtrierpapier charakteristische Farben, die soweit beständig sind, daß sie analytischen Anforderungen einwandfrei entsprechen.

Von den angegebenen Aminobenzoesäuren und Aminophenolen wurden 0,2%ige alkoholische, von den zu untersuchenden Kupfer-, Silber- und Nickelsalzen wäßrige Lösungen von sehr verschiedener Konzentration bereitet. *o*-, *m*- und *p*-Aminobenzoesäure sowie die alkoholische Lösung des *o*- und des *m*-Aminophenols sind farblos, *p*-Aminophenol ist fast schwarz. Von den frisch bereiteten Reagenzien sowie von den zu untersuchenden Lösungen verwendeten wir zu jedem Versuch je einen Tropfen, d. h. 0,025 ccm. Als Filtrierpapier hat sich das der Firma Schleicher und Schüll, Nr. 598, bestens bewährt; es lieferte die schärfsten und bestdetaillierten Bilder.

Die Versuche wurden derartig angestellt, daß das Reagens sofort zugefügt wurde, sobald der Tropfen der zu untersuchenden Lösung vom Filtrierpapier gerade aufgesaugt war.

In nassem Zustand sind die Bilder kaum sichtbar. Nach dem Trocknen an der Luft oder über dem Mikrobrenner nehmen sie Farben an, die sich nicht mehr weiter ändern. Dadurch können die Bilder längere Zeit aufbewahrt werden. Bilder, die mit Lösungen sehr geringer Konzentration hergestellt wurden, sind besser in auffallendem als in durchfallendem

[1] *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3. Aufl. Leipzig 1938.

Lichte zu beobachten. Es empfiehlt sich, die Versuche bei Tageslicht anzustellen, da so die Beobachtung der ganz hellen Farbe viel sicherer ist als bei künstlichem Licht.

Ein Tropfen der *o*- bzw. der *m*- oder *p*-Aminobenzoesäure sowie die frisch bereitete alkoholische Lösung des *o*- und *m*-Aminophenols hinterlassen auf dem Filtrierpapier nach dem Eintrocknen einen kaum wahrnehmbaren, sehr hellen Fleck. Hingegen hinterläßt die Lösung des *p*-Aminophenols einen lachsfarbigen Fleck. Diese Flecken sind so hell, daß man sie bei den Untersuchungen unberücksichtigt lassen kann. Dennoch war es zweckmäßig, diese Leerproben parallel anzustellen, da wir die Bilder mit diesen vergleichen und auf diese Weise genaue Beobachtungen anstellen konnten.

Im Verlaufe der Versuche war zu beobachten, daß die Indikatoren nach einer einwöchigen Lagerung ihre Farben veränderten. Die Aminobenzoesäurederivate vergilbten merklich. Von den Aminophenolen wird das Orthoderivat orangefarbig, das *m*-Derivat zitronengelb und das *p*-Derivat dunkelrotgelb. Die Aminobenzoesäurederivate blieben trotz ihrer Farbenänderung gut brauchbar, dagegen wurden die Aminophenolderivate unbrauchbar. Ihre Eigenfarbe macht die Beurteilung unsicher. Somit ist bei genauen Untersuchungen mit Aminophenolderivaten die Anwendung frisch bereiteter Lösungen unerläßlich.

Die Aminobenzoesäure- und die Aminophenolderivate stammten von der Firma Th. Schuchardt, Görlitz, die Salzlösungen waren „p. a."-Präparate der Firma Merck, Darmstadt.

Nachweis des Kupfers.

Mit größeren Mengen Kupfer-Ionen gibt *m*-Aminobenzoesäure auf dem Filtrierpapier nach dem Eintrocknen einen gelbgrünen Fleck. Das Bild ist noch bei Gegenwart von 1 γ Kupfer gut beobachtbar. Bei geringerer Konzentration ist eine genaue Bestimmung nicht mehr möglich.

Empfindlichkeit der Reaktion: Erfassungsgrenze 1 γ Kupfer (in 0,025 ccm); Grenzkonzentration: 1:25000.

p-Aminobenzoesäure benimmt sich genau so wie das *m*-Derivat, nur ist die Reaktion weniger empfindlich. Die geringste damit nachweisbare Menge Kupfer beträgt 10 γ.

Das *p*-Aminophenol gibt mit größeren Mengen Kupfer-Ionen auf dem Filtrierpapier nach völligem Eintrocknen einen mit einem hellbraunen Ring umrahmten graublauen Fleck. Bei 1 γ Kupfergehalt ändert sich dieses Bild in einen mit einem hellbraunen Ring umrahmten olivgrünen Fleck. Bei geringerer Konzentration ist eine genaue Beobachtung nicht mehr möglich. Der hellbraune Ring stammt von der Eigenfarbe des Reagens.

Empfindlichkeit der Reaktion: Erfassungsgrenze: 1 γ Kupfer (in 0,025 ccm); Grenzkonzentration: 1:25000.

Nachweis des Silbers.

o-Aminophenol gibt bei größeren Mengen Silber-Ionen auf dem Filtrierpapier nach völligem Trocknen einen mit einem olivgrünen Ring umrahmten rostbraunen Fleck. Dieses Bild verwandelt sich bei einem Silbergehalt von 2 γ in einen dunkelgelben Fleck und bei 0,2 γ Silbergehalt in einen dünnen gelben Ring. Geringere Konzentrationen lassen sich nicht mehr genau beobachten.

Empfindlichkeit der Reaktion: Erfassungsgrenze: 0,2 γ Silber (in 0,025 ccm); Grenzkonzentration: 1:125000.

Das *p*-Aminophenol gibt bei größeren Mengen Silber-Ionen nach völligem Eintrocknen auf dem Filtrierpapier einen mit einem hellgrauroten Ring umrahmten dunkelgrauen Fleck. Dieses Bild verändert sich bei 2 γ Silbergehalt zu einem dunkelbraunen Fleck und bei 0,4 γ Silbergehalt zu einem mit einem dunkelbraunen Ring umfaßten, ganz hellbraunen Fleck. Geringere Konzentrationen lassen sich nicht mehr genau beobachten. Der letztgenannte hellbraune Fleck stammt von der Eigenfarbe des Reagens.

Empfindlichkeit der Reaktion: Erfassungsgrenze: 0,4 γ Silber (in 0,025 ccm); Grenzkonzentration: 1:62500.

Nachweis des Nickels.

p-Aminophenol gibt bei Anwesenheit größerer Mengen Nickel nach völligem Eintrocknen auf dem Filtrierpapier einen mit einem lachsfarbigen Ring umrahmten blaugrauen Fleck. Dieses Bild ist noch bei 0,4 γ Nickel gut beobachtbar. Geringere Konzentrationen lassen sich nicht mehr genau beobachten. Der lachsfarbige Ring stammt von der Eigenfarbe des Reagens.

Empfindlichkeit der Reaktion: Erfassungsgrenze: 0,4 γ Nickel (in 0,025 ccm); Grenzkonzentration: 1:62500.

Die bei Nachweis des Nickels auftretenden blaugrauen Farben sind in durchfallendem Licht besonders gut zu beobachten.

Die angegebenen Reaktionen sind, wie die Versuche zeigen, infolge ihrer einfachen Ausführung und hohen Empfindlichkeit zum Nachweis der angeführten Kationen besonders geeignet. Weder ein anderes Kation noch ein Anion zeigt die beschriebenen Farbreaktionen, sie sind daher als spezifisch zu betrachten.

Weiters haben wir *o*-Aminobenzoesäure und *m*-Aminophenol als in diese Serien gehörige Reagenzien geprüft, doch wiesen diese gegen die angeführten Ionen keine charakteristischen Veränderungen auf.

Zusammenfassung.

m-Aminobenzoesäure und *p*-Aminophenol sind zum Nachweis von Kupfer mittels der Tüpfelreaktion bis zu 1 γ Kupfergehalt geeignet, *o*-Aminophenol eignet sich zum Nachweis von Silber bis zu 0,2 γ Silbergehalt, *p*-Aminophenol zum Nachweis von 0,4 γ Silber bzw. 0,4 γ Nickel.

Summary *(L).*

m-Aminobenzoic acid and *p*-aminophenol are suitable reagents to point out the presence of copper as far as 1 γ, using the drop reaction. *o*-Aminophenol is suitable to detect silver up to 0,2 γ; *p*-aminophenol detects 0,4 γ of silver respectively. 0,4 γ of nickel.

Résumé *(W).*

L'acide *m*-aminobenzoique et le *p*-aminophénol peuvent être utilisés pour la recherche du cuivre à la touche avec une sensibilité de 1 γ. On peut identifier 0,2 γ d'argent avec de l'*o*-aminophénol, tandis qu'avec le *p*-aminophénol, on arrive à déceler 0,4 γ d'argent et 0,4 γ de nickel.

Mikrochemisches Forschungs-Institut der Universidad Nacional del Litoral, Argentinien.

Eine neue spezifische und sehr empfindliche mikrochemische Reaktion des Coffeins.

Von

A. Martini.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 9. Dezember 1940.)

Für die mikrochemische Erkennung des Coffeins finden sich in den Werken von *Emich*, *Behrens*, *Amelink*, *Denigès*, *Stephenson* und *Parker*, *Rosenthaler* usw. verschiedene Reaktionen genannt und beschrieben, von denen eine der empfindlichsten die mit $NaAuBr_4$ *(Amelink, Martini)* ist. Sie führt zu rascher Bildung länglicher, feiner, orangefarbiger Prismen, die in Garben- oder Sternform gruppiert sind. Mit dieser Reaktion ist es möglich, bis zu 2 γ Coffein festzustellen. In einer ausführlichen Arbeit über das mikroanalytische Studium der hauptsächlichsten Alkaloide, die die Giftkunde interessieren, kommen *Whitmore* und *Wood*[1] schließlich nach Anwendung der in der praktischen Gerichtschemie schon bekannten und auch verschiedener neuer Reagensmittel (insgesamt 41) zu der Schlußfolgerung, daß das Coffein geringe Neigung zeigt, mit den für Alkaloide verwendbaren Hauptreagenzien unlösliche Niederschläge zu bilden, und erwähnen, daß sie die besten Ergebnisse mit brom- und jodhaltigen Reagenzien erzielten. Nach den erwähnten Autoren erweist sich als das meistspezifische Reagens eine Brom-Kaliumbromid-Lösung, die in Gegenwart von Coffein einen gelben Niederschlag bildet, der sich aus quadratischen und hexagonalen Platten zusammensetzt. Über die Empfindlichkeit dieses Reagens fehlen Angaben.

Nach zahlreichen fruchtlosen Versuchen, ein äußerst hochempfindliches Reagens für die Erkennung der purinen Basen im allgemeinen und des Coffeins im besonderen zu ermitteln, fand ich endlich, daß die Alkali-

[1] *W. F. Whitmore* und *C. A. Wood*, Mikrochem. **27**, 249 (1939); **28**, 1 (1940).

Wismut-Tetrajodide mit Coffein und seinen Salzen typische kristallisierte Verbindungen geben. Die erforderlichen Reagenzien sind eine 5%ige Kaliumjodid- (oder Natriumjodid- oder Ammoniumjodid-) Lösung und eine 1%ige Wismuttrichloridlösung. Die angewendete Technik ist folgende: Auf einem Objektträger fügt man zur Lösung des zu untersuchenden Stoffes (z. B. einer Lösung von Coffein-Chlorhydrat 1:1000) einen Mikrotropfen Kaliumjodid, dann einen anderen der Wismutsalzlösung. Es bildet sich sofort ein reichlicher orangefarbener Niederschlag, den man über einer Alkoholflamme leicht erwärmt. Der Niederschlag verschwindet, erscheint aber beim Abkühlen des Objektträgers wiederum.

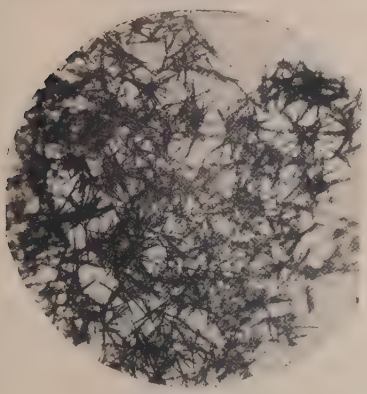


Abb. 1.

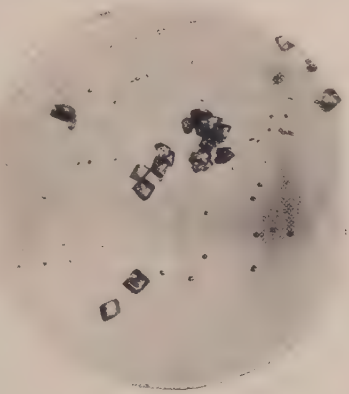


Abb. 2.

Das mikroskopische Bild zeigt längliche und gekreuzte Prismen und dann einige schöne schräge Prismen, beide Arten orangefarbig (Abb. 1 und 2). Im Polarisationsmikroskop zeigen sie stark ausgeprägten Pleochroismus und erscheinen bei gekreuzten Nikols alle farbig und glänzend. Sie sind also doppelbrechend und von schräger Auslöschung, deren Winkel für die Mehrheit der Kristalle zwischen 25° und 40° schwankt. Sie gehören also zum triklinen System.

Bei Untersuchung der Empfindlichkeit bei weitgehender Verdünnung der Coffeinlösung fand ich, daß sich diese purine Base noch bis 0,4 γ feststellen läßt. Negative Ergebnisse erhielt ich bei Anwendung des Reagens auf Theobromin und Theophyllin, ebenso bei zahlreichen mit den gebräuchlichen Alkaloiden (Morphin, Strychnin usw.) ausgeführten Versuchen. Die von mir angegebene Reaktion läßt sich in der Pflanzenmikrochemie nutzbringend verwenden, wenn man die entsprechenden Schnitte des Versuchsmaterials (Kolasamen oder Kaffeebohnen, Tee- oder Yerba-Mateblätter) vorher mit einem Coffeinlösungsmittel behandelt.

Zusammenfassung.

Ein Tropfen Coffeinlösung wird auf einem Objektträger mit sehr kleinen Tropfen 5%iger Kaliumjodid- und 1%iger Wismutchloridlösung versetzt. Es fällt sofort ein reichlicher orangefarbener Niederschlag aus. Beim Erwärmen des Reaktionsgemisches über einer Alkoholflamme löst sich der Niederschlag. Orangefarbene Prismen (Abb. 1 und 2) scheiden sich beim Abkühlen aus. Sie sind anisotropisch und zeigen Pleochroismus. Erfassungsgrenze: 0,4 γ Coffein. Das Reagens gibt keine Niederschläge mit Theobromin, Theophyllin, Morphin, Strychnin und einigen anderen der gewöhnlichen Alkaloide.

Summary.

A drop of a solution of caffeine is treated on the microscope slide with very small drops of 5% potassium iodide and 1% bismuth chloride. A copious orange precipitate separates immediately. Warming of the mixture over an alcohol flame causes solution of the precipitate. Orange prisms, Figs. 1 and 2, separate on cooling. They are anisotropic and exhibit pleochroism. L. I., 0,4 γ caffeine. The reagent does not give precipitates with theobromine, theophiline, morphine, strychnine, and several others of the more common alkaloids.

Résumé *(W).*

Une goutte de solution de caféine est traitée sur un porte-objet avec une très petite goutte de solution d'iodure de potassium à 5% et de solution de chlorure de bismuth à 1%. Un précipité orange abondant se sépare immédiatement. En chauffant le mélange sur une flamme de lampe à alcool, on provoque la solubilisation du précipité. Par refroidissement il se sépare des prismes oranges (fig. 1 et 2). Ils sont anisotropes et présentent le pléochroïsme. Limite de perceptibilité: 0,4 γ de caféine. Le réactif ne donne point de précipité avec le théobromine, la théophiline, la morphine, la strychnine et différents autres alcaloïdes communs.

Mikrochemisches Forschungs-Institut der Universidad Nacional del Litoral Argentinien.

Über einige mikrochemische Erkennungs- und Unterscheidungsreaktionen der Anionen CrO_4^{--}, $Cr_2O_7^{--}$ und SCN^-.

Von

A. Martini.

Mit 4 Abbildungen.

(Eingelangt am 9. Dezember 1940.)

Unter den mikrochemischen Unterscheidungsreaktionen für die Chromat- und Dichromatanionen sind die von *M. G. Malko*, *L. K. Yanowski* und *W. A. Hynes*[1] hervorzuheben. Die genannten Autoren verwenden als Reagens Hexammin-Kobaltchlorid $[Co(NH_3)_6Cl_3]$, das in Gegenwart der erwähnten Ionen mikrokristalline Niederschläge gibt, die sich voneinander durch Farbe, Textur und Aussehen unterscheiden. Die Autoren haben die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktionen nicht festgestellt, konnten aber ermitteln, daß in Mischungen beider Anionen deren Erkennung mit der von ihnen empfohlenen Reaktion möglich ist, wenn beide Mischungsanteile im Verhältnis von 20 Cr_2O_7'' : 1 CrO_4'' und 2,5 CrO_4'' : 1 Cr_2O_7'' auftreten. Die Anionen Metavanadat, Ferro- und Ferricyanid, Wolframat, Molybdat, Tetrathionat, Ortho- und Pyrophosphat stören und sind daher vorher auszuscheiden.

Bei meinen Bemühungen, eine neue spezifische und gut empfindliche Reaktion zur Erkennung der genannten Anionen zu ermitteln, fand ich nach einigen vergeblichen Versuchen, daß das Phenyl-azo-diamin-pyridin den gestellten Bedingungen vollkommen entspricht. Das dabei verwendete Ausgangsprodukt ist das „*Pyridium*", d. h. das Chlorhydrat eines Kondensationsproduktes des β- und γ-Phenyl-azo-diamin-pyridins, das von der Pyridium Corporation, New York, hergestellt und durch Menley & James, Ltd., in den Handel gebracht wird. Es ist ein dunkelorangerotes Pulver, amorph, das sich bei einer Temperatur von 240° zersetzt, schwach löslich in Äther, Chloroform und Benzol, ziemlich löslich in Wasser. Bei Verdampfung einer wäßrigen Lösung scheidet es sich teilweise in Form feiner verzweigter Nadeln oder gröberer Stäbchen aus. Als Reagens

[1] *M. G. Malko*, *L. K. Yanowski* und *W. A. Hynes*, Mikrochem. 21, 57 (1937).

verwendete ich eine 1%ige Pyridiumlösung und benützte zuerst Lösungen von K_2CrO_4 und $K_2Cr_2O_7$ (1:1000). Einem Tropfen der Chromatlösung fügte ich auf einem Objektträger einen Mikrotropfen des Reagens zu. Es bildete sich sofort ein reichlicher Niederschlag von lebhaft gelber Farbe. Nach Auflegen des Deckglases sieht man unter dem Mikroskop zahlreiche gelbe Kristalle, deren Form in Abb. 1 wiedergegeben ist. Bei Prüfung im *Leitz*-Polarisationsmikroskop erweisen sich alle Kristalle hell und farbig, sie sind also doppelbrechend und optisch zweiachsig.

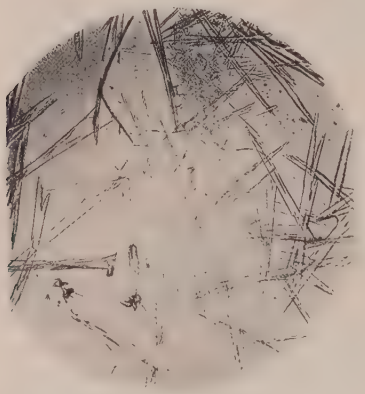


Abb. 1.

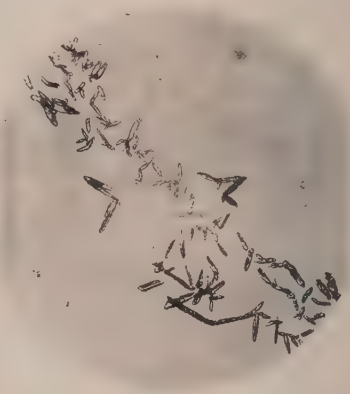


Abb. 2.

Ihr Winkel schräger Auslöschung liegt zwischen 35° und 45° und weist sie in das trikline System. Die Ermittlung der Empfindlichkeitsgrenze ergab Wirksamkeit bis zu 2 γ und bis zu einer Verdünnung von 1:5000. Bei Verwendung von Dichromatlösung erhielt ich bei gleicher Versuchsanordnung durch Hinzugabe des Reagens einen reichlichen orangefarbigen Niederschlag. Das gedeckte Präparat zeigt unter dem Mikroskop eine Menge typischer Kristalle von der in Abb. 2 wiedergegebenen Form und bräunlich orangegelber Farbe. Bei Beobachtung mit gekreuzten Nikols erscheinen sie alle hell und farbig, sind also doppelbrechend und zweiachsig; sie besitzen schräge Auslöschung, deren Winkel zwischen 60° und 75° liegt, so daß auch sie zum triklinen System gehören. Empfindlichkeits- und Verdünnungsgrenze sind die gleichen wie beim Chromat. Dann versuchte ich festzustellen, bis zu welchem Punkt diese Reaktion wirksam bleibt zur gleichzeitigen Erkennung beider Anionen in ihren gegenseitigen Mischungen sowie in Lösungen, in denen beide vertreten sind. Dabei fand ich, daß sie sich voneinander noch unterscheiden lassen, wenn das quantitative Verhältnis zwischen 50 CrO_4'' zu 1 Cr_2O_7'' und ebenso zwischen 50 Cr_2O_7'' zu 1 CrO_4'' liegt. In Interferenzfällen muß man natürlicherweise zu vorheriger Trennung schreiten.

Die mikrochemische Literatur über das Anion SCN' ist sehr spärlich. Eine der empfindlichsten empfehlenswerten Reaktionen ist die von *L. Rosenthaler*,[1] die darin besteht, das genannte Ion indirekt dadurch zu charakterisieren, daß man es durch Oxydation in Blausäure überführt und diese in Form von Silbercyanid (nach den bekannten Reaktionen von *Brunswick* und *Melitzky-Koslowsky*) feststellt. Die übrigen erscheinen verstreut unter den im Werke von *F. Feigl*[2] vorgeschlagenen Tüpfelreaktionen. Auf Grund des Vorstehenden kam es mir in den Sinn, für die Erkennung des Rhodanid-Ions einige Reaktionen zu benützen, die verschiedene Metallkationen in Gegenwart von Chinolin mit dem genannten Ion geben, sowie andere organische nitrogene Basen, die in verschiedenen meiner bereits früher veröffentlichten Arbeiten bezeichnet sind. Ich begann mit den chinolinen Eisen- und Kobaltkomplexen und verwendete zu diesem Zweck Lösungen von Eisen(III)-chlorid und Kobaltchlorid, die erstere 1%ig, die letztere 5%ig, ferner eine Chinolinlösung, die ich aus 1 ccm Chinolin und 49 ccm Salpetersäure (1:5) herstellte, und zuletzt eine Rhodanidlösung 1:1000. Von dieser letzteren brachte ich einen Tropfen auf einen Objektträger und erwärmte über einer Alkoholflamme bis zur völligen Eintrocknung des Tropfens. Nach erfolgter Abkühlung fügte ich dem Rückstand einen Mikrotropfen reiner flüssiger Vaseline bei, darauffolgend einen Mikrotropfen der Eisensalzlösung und zuletzt einen anderen des Chinolinnitrats, legte das Deckglas auf und beobachtete im Mikroskop. Es zeigten sich fast unmittelbar eine Menge Kristalle: einige gesondert, die übrigen in verschiedener Weise gruppiert; ihre Eigenschaften finden sich bereits in einer meiner obenerwähnten Arbeiten beschrieben. Bei Anwendung gleicher Technik und Ersatz des Eisensalzes durch das Kobaltsalz erhielt ich einige schöne blaue Kristalle, deren Beschreibung sich in der gleichen früheren Arbeit findet. Die Wiederholung dieser Reaktionen mit Lösungen von Kaliumrhodanid größerer Verdünnung ergaben eine Empfindlichkeitsgrenze von 0,5 γ und auch weitergehend.

Dann versuchte ich festzustellen, ob ich die gleichen Ergebnisse mit den Acridinkomplexen erhalten würde, und benützte bei gleicher Technik zuerst als Reagens ein Kupfersalz (1:5) und eine ähnlich wie oben hergestellte Acridinlösung. Ich erhielt keine befriedigenden Ergebnisse, da sich an Stelle der in meiner Originalarbeit[3] beschriebenen und mikrophotographisch wiedergegebenen typischen Kristalle (später durch *A. Langer*)

[1] *L. Rosenthaler*, Mikrochem. **13**, 319 (1933).

[2] *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, 3. Aufl. Leipzig 1938.

[3] *A. Martini*, „Sobre unas nuevas reacciones microquímicas de las sales de metales raros o poco comunes." – Trabajo presentado al Segundo Congreso de Química (Primero Sudamericano), Buenos Aires, 18.—25. Sept. 1924.

einige schwarze Sphärokristalle von Kupfer(I)-rhodanid bildeten. Den Mißerfolg schrieb ich der Konzentration des Kupfersalzes zu, das große Affinität zu dem Rhodanid-Ion besitzt. Aus diesem Grunde wiederholte ich die Reaktionen mit einer 1%igen Kupferchloridlösung. Im Mikroskop konnte ich darauf die in Abb. 3 wiedergegebenen charakteristischen

Abb. 3.

Abb. 4.

Kristalle des Acridin- und Kupfer(I)-rhodanids beobachten. Bei Verwendung einer Kobaltchloridlösung an Stelle des Kupfersalzes erhielt ich die in Abb. 4 abgebildeten schönen grünlichblauen Kristalle.

Weitere Versuche betreffs dieser Reaktionen mit Salzen anderer Kationen, die mit Kaliumrhodanid und Chinolin ebenfalls charakteristische Kristalle bilden, wollte ich nicht anstellen, da nach den praktischen Versuchen mit Eisen-, Kupfer- und Kobaltverbindungen mit großer Wahrscheinlichkeit ebenfalls positive Ergebnisse zu erwarten sind.

Ich wiederholte lediglich die schon beschriebenen Reaktionen mit Rhodanidlösungen stärkerer Verdünnung und erhielt unter Anwendung des Acridins als Reagens bei dem Kupfer- oder Kobaltsalz für das Anion SCN' als Empfindlichkeitsgrenze 0,1 γ.

Zusammenfassung.

Tropfen einer Chromat- oder Dichromatlösung werden mit einem sehr kleinen Tröpfchen einer 1%igen Pyridium-Lösung (Pyridium Corp., N. Y.) versetzt. Chromat-Ion bewirkt die Abscheidung gelber anisotropischer Kristalle (Abb. 1). Dichromat gibt einen orangegelben Niederschlag anisotropischer Kristalle (Abb. 2). Die Erfassungsgrenze beträgt 2 γ jedes Ions. Die Grenzverhältnisse sind $CrO_4 : Cr_2O_7 = 1:50$ und 50:1.

Ein empfindlicher Nachweis auf Rhodanid wird erhalten, wenn man bei einer früher beschriebenen Nachweisreaktion statt Chinolin Acridin verwendet. Die Rhodanidlösung wird auf einem Objektträger zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit einem sehr kleinen Tröpfchen von reinem, flüssigem Vaselin behandelt und hierauf ein Mikrotropfen einer 1%igen Cu(II)- oder Co-(II)-Lösung sowie ein Mikrotropfen einer 2%igen Acridinlösung in 3 *n*-Salpetersäure zugefügt. Erfassungsgrenze: 1 γ für das Cu(II)-salz und 0,1 γ für das Co(II)-salz.

Summary.

Drops of chromate or dichromate solution are treated with a very small drop of a 1% Pyridium solution (Pyridium Corp., N. Y.). Chromate ion causes separation of yellow anisotropic crystals shown in fig. 1. Dichromate gives an orange precipitate, fig. 2, of anisotropic crystals. The limit of identification is 2 γ of either ion. The limiting proportions are $CrO_4 : Cr_2O_7 = 1:50$ and $50:1$.

Sensitive tests for thiocyanate ion may be obtained by substituting acridine for quinoline in a test which has been decribed previously. The thiocyanate solution is evaporated to dryness on a microscope slide. The residue is treated with a very small drop of pure liquid vaseline, and then a microdrop of 1% cupric chloride or cobaltous chloride and a microdrop of 2% acridine in 3 N nitric acid are added. L. I., 1 γ for the copper salt and 0,1 γ for the cobalt salt.

Résumé *(W)*.

Des gouttes de solution de chromate ou de bichromate sont traitées avec une très petite goutte de solution à 1 % de «pyridium» (Pyridium Corp., N.Y.). L'ion chromique provoque la séparation de cristaux anisotropes jaunes (voir fig. 1); le bichromate donne un précipité orange, constitué de cristaux anisotropes (fig. 2). La limite de perceptibilité est de 2 γ pour chaque ion. Les rapports limites sont: $CrO_4 : Cr_2O_7 = 1:50$ et $50:1$.

Des essais sensibles pour l'ion thiocyanate peuvent s'obtenir en substituant l'acridine à la quinoléine dans un essai qui a été décrit antérieurement. La solution de thiocyanate est évaporée à sec sur un porte-objet. Le résidu est traité avec une très petite goutte de vaseline liquide pure; on ajoute alors une microgoutte d'une solution à 1 % de chlorure de cuivre ou de cobalt, et une microgoutte d'une solution à 2 % d'acridine dans de l'acide nitrique 3 N. Limite de perceptibilité :1 γ pour le sel de cuivre, et 0,1 γ pour le sel de cobalt.

Mitteilung aus der Chemischen Abteilung des Königlich Ungarischen Staatlichen Hygienischen Institutes Budapest.

Cerimetrisches Verfahren zur Bestimmung der Chinone, insbesondere des 2-Methyl-1,4-naphthochinons mit Vitamin K-ähnlicher Wirkung. Eine Farbreaktion des 2-Methyl-1,4-naphthochinons.

Von

E. Schulek und P. Rózsa.

(Eingelangt am 10. Dezember 1940.)

Das größte Verdienst in der Auffindung des Vitamin K (Koagulationsvitamin) gebührt dem dänischen Forscher *H. Dam*,[1] der das Auftreten von Blutungen an auf fettfreier Diät gehaltenen Hühnern beobachtete, welche Blutungen durch Darreichung der bis dahin gekannten Vitamine nicht beeinflußbar waren. Erst nach Jahren ist es aber *H. Dam* in Zusammenarbeit mit *P. Karrer*[2] und dessen Mitarbeitern gelungen, das neue fettlösliche Vitamin K zu isolieren.

Dasselbe Problem wurde beinahe zu gleicher Zeit, aber unabhängig von *H. Dam* und Mitarbeitern, von einer Gruppe amerikanischer Forscher: *H. J. Almquist*, *E. L. R. Stokstad*, *R. W. McKee*, *S. B. Binkley*, *D. W. McCorquodale*, *S. A. Thayer*, *E. A. Doisy*[3] auch bearbeitet und gelöst. Für die Ermittlung der Konstitution scheint die Erkenntnis bzw. Vermutung von *H. J. Almquist* und *A. A. Klose*,[4] daß das Phthiocol (2-Methyl-3-oxy-1,4-naphthochinon), ein Farbstoff aus menschlichen Tuberkelbazillenkulturen, antihämorrhagische Eigenschaften besitzt und somit einen Vertreter der in eine homologe Reihe gehörenden Substanzen von ähnlicher Wirkung darstellt, von entscheidender Bedeutung gewesen zu sein. Bald wurde nun bewiesen, daß das Vitamin K_1 die Konstitution eines 2-Methyl-3-phytyl-1,4-naphthochinons besitzt. Dem von *E. A. Doisy* und Mitarbeitern[5] aus gefaultem Fischmehl dargestellten Vitamin K_2 kann wahrscheinlich die Formel des 2,3-Difarnesyl-1,4-naphthochinons ($C_{40}H_{54}O_2$) oder nach *P. Karrer* und *A. Epprecht*[6] die des 2-Methyl-3-squalenyl-1,4-naphthochinons ($C_{41}H_{56}O_2$) zugewiesen werden. Außer den erwähnten war eine ganze Reihe hervorragender Forscher an der Bearbeitung des Vitamin K-Problems beteiligt.

An dieser Stelle konnte die umfangreiche Literatur eben nur gestreift werden.

Es war naheliegend, daß die einfacher gebauten 1,4-Naphthochinonabkömmlinge, wie schon früher erwähnt, auf ihre antihämorrhagischen Eigenschaften auch untersucht wurden. Es hat sich nun herausgestellt,[7] daß die K-Wirkung des einfach gebauten 2-Methyl-1,4-naphthochinons mehr als die doppelte des reinen Vitamins K ist. Seither sind zahlreiche Präparate unter verschiedenen Namen in den Handel gebracht worden, welche in Tablettenform oder in öligen Lösungen (ebenso für Einnehmen als auch für Injektionszwecke) 2-Methyl-1,4-naphthochinon enthielten. Es entstand nun die Notwendigkeit, Methoden ausfindig zu machen, die die bequeme Kontrolle solcher Präparate ermöglichen. Dies erschien um so mehr notwendig, da es sich herausstellte, daß das 2-Methyl-1,4-naphthochinon nicht nur licht-, sondern in öligen Lösungen auch hitzeempfindlich ist.

Im allgemeinen kann die große Reaktionsfähigkeit des Chinonsauerstoffs als Grundlage einer Bestimmung von Chinonen dienen. Zu diesem Zweck scheint die leichte Reduzierbarkeit des Chinonsauerstoffs besonders verwendbar zu sein. Als Reduktionsmittel kommen in erster Reihe die Jodwasserstoffsäure, dann eine saure Lösung von Zinn(II)-chlorid, oder Titan(III)-chloridlösung usw. in Betracht. Beim p-Benzochinon konnten wir eine augenblickliche Reduktion schon durch einfaches Hinzufügen von stärkster (38%iger) Salzsäure zur alkoholischen Chinonlösung erzielen. Auf dieses Verhalten konnten wir ein cerimetrisches Makro- und Mikroverfahren zur Bestimmung des p-Benzochinons bzw. zur Prüfung des Chinhydrons gründen.[8] Dieses Verfahren versagte aber im Fall von 2-Methyl-1,4-naphthochinon.

Unlängst veröffentlichten *I. L. Pinder* und *I. H. Singer*[9] ein titrimetrisches und ein colorimetrisches Verfahren zur Bestimmung von 2-Methyl-1,4-naphthochinon. Das Chinon läßt sich nach Angabe der Autoren in alkoholischer und essigsaurer Lösung nach Pufferung durch Hinzugabe von Natriumcarbonat und Kalium-Natriumtartrat in einer Kohlendioxydatmosphäre mittels $^1/_{10}$ n-Titan(III)-chlorids genau titrieren. Als Indikator wird Indigocarmin oder Phenosafranin empfohlen. Das colorimetrische Verfahren ist für die Bestimmung kleinerer Mengen von Methylnapbthochinon in Arzneimitteln, wie Tabletten, Pillen, öligen Lösungen usw. anwendbar. Zu diesem Zweck versetzt man den alkoholischen Auszug der verschiedenen Arzneiformen mit Ammoniak und cyanessigsaurem Äthylester, dann weiters mit Kalilauge. Die entstandene intensivgelbe Farbe wird bei der Wellenlänge von 250 mμ photometriert. In betreff der weiteren Literatur verweisen wir auf unsere schon früher erwähnte Arbeit.[8]

Im Laufe unserer Untersuchungen[10] über die Brauchbarkeit des

p-Äthoxychrysoidins als Indikator in der Cerimetrie fanden wir, daß sich das Hydrochinon auch in ganz verdünnter Lösung mittels Cer(IV)-lösung unter Verwendung dieses Indikators besonders gut bestimmen läßt. Wir stellten nun weitere Versuche an, unter welchen Bedingungen es möglich wäre, im allgemeinen Chinone zu reduzieren, um in der zweiten Phase der Untersuchung die reduzierte Substanz cerimetrisch wieder in Chinon überführen zu können. Dabei mußte natürlich Sorge getragen werden, daß der Überschuß an Reduktionsmittel irgendwie entfernt wird. Schwierigkeiten waren nun soweit vorhanden, daß die von uns untersuchten Chinone, das p-Benzochinon und 2-Methyl-1,4-naphthochinon, in Wasser nur spärlich löslich sind. Aber auch das Entfernen des überschüssigen Reduktionsmittels mußte so ausgeführt werden, daß das reduzierte Chinon vor der Luftoxydation geschützt wird. Als Lösungsmittel haben wir schon aus dem Grund Chloroform gewählt, weil so das lästige Isolieren des 2-Methyl-1,4-naphthochinons aus öliger Lösung vermieden wird. Dies hatte aber wieder zur Folge, daß es festgestellt werden mußte, unter welchen Verhältnissen eine cerimetrische Titration in einer chloroformhaltigen Lösung ohne Entmischung ausgeführt werden kann.

Nimmt man auf 10 ccm Chloroform 50 ccm starken Alkohol (96 vol.-%ig) und 30 ccm 10%ige Schwefelsäure, so kann diese Lösung mit etwa 15 bis 20 ccm einer $^1/_{20}$ n- oder $^1/_{200}$ n-Cer(IV)-lösung (bereitet mit 10%iger Schwefelsäure) im Laufe des Titrierens ohne Gefahr der Entmischung versetzt werden. Anderseits haben unsere diesbezüglichen Versuche (Tabelle I) bewiesen, daß sich die cerimetrische Bestimmung des Hydrochinons nach *Furman* und *Wallace*[10] unter Verwendung eines Tropfens einer 0,2%igen p-Äthoxychrysoidinlösung als Redoxindikator (0,2 g salzsaures p-Äthoxychrysoidin in 96 vol.-%igem Alkohol zu 100 ccm gelöst) nicht nur in wäßriger Lösung, sondern auch in dem Chloroform-Alkohol-Schwefelsäure-Gemisch sowohl im Makro- als auch im Mikromaßstab ausführen läßt. Allerdings muß in letzterem Fall eine Korrektion von 0,03 ccm in der Makro- bzw. eine von 0,15 ccm in der Mikrobestimmung als Indikatorfehler in Abzug gebracht werden. Es wird aber dringend angeraten, die Korrektionswerte in Blindversuchen selbst zu bestimmen, da diese auch von dem jeweilig zur Verfügung stehenden Alkohol bzw. dessen Verunreinigungen abhängig sind. Wir betonen schon an dieser Stelle, daß eine größere Einwaage an Hydrochinon bei der cerimetrischen Bestimmung nicht nur überflüssig ist, sondern auch von Nachteil sein kann, da die stark gelbe Farbe des während des Titrierens gebildeten Chinons das Beobachten des Endpunktes etwas erschweren kann.

Nach zahlreichen erfolglosen Versuchen ist es uns gelungen, die Chinone zu reduzieren und den Überschuß des Reduktionsmittels zu entfernen.

Als Reduktionsmittel bedienten wir uns einer 10%igen Zinn(II)-chloridlösung in stärkster (38%iger) Salzsäure (10 g kristallisiertes Zinn(II)-chlorid in stärkster Salzsäure zu 100 ccm gelöst).

Tabelle I.

Einwaage an Hydrochinon**	Wäßrige Lösung***				Chloroform-Alkohol-Schwefelsäure-Gemisch			
	Verbraucht wurden ccm		Hydrochinon gefunden		Verbraucht wurden ccm		Hydrochinon gefunden	
	$^1/_{20}$ n-	$^1/_{200}$ n-*			$^1/_{20}$ n-	$^1/_{200}$ n-		
mg	Cer(IV)-lösung		mg	% der Einwaage	Cer(IV)-lösung		mg	% der Einwaage
2,770	1,02	—	2,8062	101,31	—	—	—	—
13,850	5,04	—	13,866	100,10	—	—	—	—
27,700	10,05	—	27,649	99,82	—	—	—	—
0,2770	—	1,01	0,2782	100,41	—	—	—	—
1,3850	—	5,08	1,3976	100,91	—	—	—	—
2,7700	—	10,20	2,8062	101,30	—	—	—	—
15,2	—	—	—	—	5,58	—	15,352	101,00
20,0	—	—	—	—	7,31	—	20,112	100,56
18,0	—	—	—	—	6,58	—	18,103	100,57
0,2770	—	—	—	—	—	1,01	0,2782	100,41
1,3850	—	—	—	—	—	5,04	1,3866	100,12
2,7700	—	—	—	—	—	10,15	2,7925	100,81

* Der Indikatorfehler von 0,06 ccm ist in Abzug gebracht worden.

** Das Äquivalentgewicht des Hydrochinons ist die Hälfte des Molgewichtes. Somit bedeutet 1 ccm $^1/_{20}$ n-Cer(IV)-lösung 2,75117 mg und 1 ccm $^1/_{200}$ n-Cer(IV)-lösung 0,275117 mg Hydrochinon.

*** Volumen der Titrierflüssigkeit 30 ccm 5%ige Schwefelsäure.

Es ist bemerkenswert, daß uns eine vollständige Reduktion der Chinone durch die salzsaure Zinn(II)-chloridlösung nur in Gegenwart von Äthylalkohol geglückt ist. Schüttelten wir nämlich die gelbe Lösung des p-Benzochinons oder des Methylnaphthochinons in Chloroform mit salzsaurer Zinn(II)-chloridlösung, so war eine vollständige Entfärbung des Chloroforms, als ein Zeichen der erfolgten Reduktion, nur dann zu erreichen, wenn die Lösung mit Chloroform frisch bereitet wurde. Nach zweistündigem Stehen konnte eine Lösung schon nicht mehr vollständig entfärbt werden. Aber auch im Falle einer frisch bereiteten Lösung färbte sich das Chloroform infolge Luftoxydation bald gelb, wenn es aus dem Scheidetrichter von der Zinn(II)-chloridlösung abgelassen, dann mit wasserfreiem Natriumsulfat und Kaliumhydrogencarbonat getrocknet wurde. Die Reduktion erfolgte dagegen in alkoholischer Lösung sofort. Dabei war eine vorübergehende Violettfärbung beim Methylnaphthochinon zu beobachten. Diese Färbung konnte nur so gedeutet werden,

daß sich intermediär eine Molekülverbindung von 2-Methyl-1,4-dioxynaphthalin und 2-Methyl-1,4-naphthochinon von violetter Farbe, analog dem Chinhydron, gebildet hat; diese verschwand aber nach erfolgter Reduktion. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde dadurch bewiesen, daß die gleiche Färbung durch Zusammenmischen einer nicht reduzierten und einer reduzierten alkoholischen Methylnaphthochinonlösung auch hervorgerufen werden konnte.

Wurde die reduzierte alkoholische Lösung von p-Benzochinon oder Methylnaphthochinon in einem Scheidetrichter mit Chloroform geschüttelt, dann das Chloroform von der Zinn(II)-chloridlösung abgelassen und wie oben mit einem Gemisch von wasserfreiem Natriumsulfat und Kaliumhydrogencarbonat getrocknet, so erfolgte das Gelbwerden des Chloroforms viel langsamer. Dieses Verhalten glauben wir der konservierenden Wirkung des Alkohols zuschreiben zu müssen.

Das Entfernen des überschüssigen Reduktionsmittels durch Ausschütteln erwies sich bald als nicht entsprechend. Das durch die Reduktion entstandene Hydrochinon, besonders aber das 2-Methyl-1,4-dioxynaphthalin, ist in Salzsäure löslich, welcher Umstand ein mehrmaliges Ausschütteln notwendig macht, was aber mit der Gefahr der Luftoxydation verbunden ist. Deshalb versuchten wir den Überschuß der sauren Zinn(II)-chloridlösung auf eine andere Weise zu entfernen. Die reduzierte alkoholische Chinonlösung schüttelten wir mit einer bekannten Menge Chloroform durch, wobei eine Abtrennung der salzsauren Zinn(II)-chloridlösung erzielt werden konnte. Durch Hinzufügen von gepulvertem Kaliumhydrogencarbonat in kleinen Portionen war nun die freie Salzsäure als Kaliumchlorid und das vorhandene Zinn(II)- und Zinn(IV)-salz in Form von Oxyden zu beseitigen. Das mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknete, Hydrochinon bzw. 2-Methyl-1,4-dioxynaphthalin enthaltende Chloroform konnte endlich durch Abfiltrieren auf einem Wattebausch abgesondert werden. Das Titrieren dieser Lösung bereitete schon auf Grund des Gesagten keine großen Schwierigkeiten.

Beschreibung des Verfahrens.

Das im folgenden beschriebene Verfahren wurde vorläufig an p-Benzochinon, Chinhydron und 2-Methyl-1,4-naphthochinon erprobt.

In einem kleinen Erlenmeyer-Kolben von etwa 50 ccm Inhalt wird die genau eingewogene Substanz — 2 bis 80 mg p-Benzochinon, Chinhydron, oder 2-Methyl-1,4-naphthochinon entsprechend — in genau 1, 2, 3 oder 5 ccm Alkohol (96 vol.-%ig), wenn nötig, unter gelindem Erwärmen, gelöst. Man arbeitet am bequemsten mit einer frisch bereiteten alkoholischen Stammlösung der Chinone.

Man versetzt die alkoholische Chinonlösung aus einer Bürette mit 0,5 bis 2 ccm salzsaurer Zinn(II)-chloridlösung [10 g kristallisiertes

Zinn(II)-chlorid in stärkster (38%iger) Salzsäure auf 100 ccm gelöst] und wartet eine Weile, bis sich die gelbe Lösung entfärbt. Wird eine ölige Lösung auf ihren Chinongehalt geprüft, so wird sie mit einer genauen Menge Alkohol (1 bis 2 ccm) und 0,5 bis 2 ccm salzsaurer Zinn(II)-chloridlösung bis zur möglichsten Entfärbung des Reaktionsgemisches geschüttelt. Sollte die Entfärbung der Lösung aus irgendeinem Grund nicht eintreten, was allerdings schon auf eine irreversible Veränderung des Chinons hinweist, so werden dem Reaktionsgemenge noch einmal etwa 0,5 ccm Zinn(II)-chlorid zugegeben. Ändert sich die Farbe der Lösung auch diesmal nicht, so wird, wie folgt, weiter verfahren. Man vermengt die reduzierte alkoholische Reaktionsflüssigkeit aus einer Pipette mit genau 20 ccm Chloroform, verschließt den Kolben mit dem schon vorher eingepaßten Kork und schüttelt den Kolbeninhalt tüchtig durch. Damit wird erreicht, daß sich das Reaktionsgemisch in die Chloroform-Alkohol-Schicht und in die saure wäßrige Zinnchloridlösung absondert. Zwecks Entfernung der wäßrigen Phase gibt man nun unter leichtem Umschwenken in kleinen Portionen fein zerriebenes Kaliumhydrogencarbonat in den Kolben [illegible] rechnet auf 0,5 ccm Zinn(II)-chloridlösung 1,5 bis 2 g Kaliumhydrogencarbonat. Diese Menge genügt vollkommen, um die Salzsäure zu sättigen und das Zinnchlorid zur Ausscheidung zu bringen. Gleichzeitig erreicht man, daß die Luft aus dem Kolben entfernt wird. Wenn die Gasentwicklung aufgehört hat, streut man etwa 5 bis 6 g (nötigenfalls, wenn 2 ccm Zinn(II)-chlorid verwendet wurden, etwa 10 g) fein zerriebenes wasserfreies Natriumsulfat in den Kolben, verschließt ihn mit dem Kork und schüttelt den Inhalt tüchtig durch. Man filtriert den Kolbeninhalt rasch durch einen kleinen trockenen Wattebausch in einen trockenen Kolben und pipettiert sofort aus dem Filtrat genau 10 ccm zu einer schon anfangs vorbereiteten Mischung von 50 ccm Alkohol (96%ig) und 30 ccm 10%iger Schwefelsäure in einen Erlenmeyerkolben von 150 ccm Inhalt. Man titriert ohne Wartezeit in Gegenwart eines Tropfens einer 0,2%igen alkoholischen salzsauren p-Äthoxychrysoidinlösung als Indikator bis zu einer Einwaage von 10 mg Chinon mit $^1/_{200}$ n, von dieser Menge aufwärts mit $^1/_{20}$ n-Cer(IV)-sulfatlösung.* Beim

* Die $^1/_{20}$ n- bzw. $^1/_{200}$ n-Cer(IV)-sulfatlösung bereitet man am bequemsten aus technischem Cer(IV)-oxyd durch Lösen in Schwefelsäure.

Da der Cer(IV)-gehalt des technischen Cer(IV)-oxyds ganz verschieden sein kann, ist es ratsam, dessen Cer(IV)-gehalt zu bestimmen. Zu diesem Behuf wird etwa 0,40 g technisches Cer(IV)-oxyd in einen 300-ccm-Erlenmeyer-Kolben mit Glasstöpsel genau eingewogen und in 20 ccm etwa 50%iger Schwefelsäure (3 Raumteile Wasser und 2 Raumteile konz. Schwefelsäure) unter gelindem Erwärmen auf freier Flamme gelöst. Der noch heißen Lösung gießt man 150 ccm Wasser zu. In diesem sodann abgekühlten Reaktionsgemisch löst man 5 g Kaliumhydrogencarbonat (große Kristalle!) auf, um den störenden Sauerstoff aus dem Kolben zu vertreiben. Der Kolben bleibt während der Gasentwicklung mit dem befeuchteten Glasstöpsel ganz locker

letzten Tropfen der Maßflüssigkeit schlägt die etwa rötliche Farbe der Lösung in Farblos, bzw. in rein Schwefel- bzw. Zitronengelb um. Es kommt manchmal vor, daß die Farbe der Lösung verblaßt. In solchen Fällen wird der Lösung ein weiterer Tropfen Indikator zugegeben. Man überzeugt sich übrigens von der Richtigkeit des Titrierens dadurch, daß man die austitrierte Lösung mit einem Tropfen Indikator versetzt. Die rötliche Farbe muß nach Zugabe von einem Tropfen Maßflüssigkeit verschwinden. (Im Falle von $^1/_{200}$ n-Cer(IV)-lösung sind zu diesem Zweck 2 bis 4 Tropfen nötig.) Der Indikatorfehler (im Falle von $^1/_{200}$ n-Lösung 0,15 ccm, bei $^1/_{20}$ n-Lösung 0,03 ccm) wird natürlich aus der verbrauchten Kubikzentimeteranzahl der Maßflüssigkeit in Abzug gebracht. Es ist allerdings vorteilhaft, die Korrektionswerte in Blindversuchen selbst zu bestimmen, da diese auch von den etwaigen Verunreinigungen des verwendeten Alkohols abhängig sind.

Das Äquivalentgewicht ist die Hälfte des Molgewichtes. Somit bedeutet 1 ccm $^1/_{200}$ n-Cer(IV)-lösung 0,27008 mg p-Benzochinon und 0,43016 mg 2-Methyl-1,4-naphthochinon; 1 ccm $^1/_{20}$ n-Cer(IV)-lösung = = 2,7008 mg p-Benzochinon und 4,3016 mg 2-Methyl-1,4-naphthochinon.

Wir wollen es nicht versäumen, an dieser Stelle aufmerksam zu machen, daß beim Ausrechnen der Resultate das gesamte Volumen des verwendeten Alkohols, Chloroforms, gegebenenfalls Öles, als der die Untersuchungssubstanz enthaltenden Phase entsprechend, berücksichtigt werden muß, da eben nur ein aliquoter Teil dieser Phase zum Titrieren verwendet wurde. Mit dem soeben beschriebenen Verfahren haben wir eine Reihe von Versuchen ausgeführt. Es wurden zuerst p-Benzochinon, Chinhydron und 2-Methyl-1,4-naphthochinon bestimmt. Wir bestimmten

---

verschlossen. Nach dem Aufhören der Gasentwicklung gibt man etwa 1 g Kaliumjodid zu und bestimmt das in Freiheit gesetzte Jod mit $^1/_{10}$ n-Natriumthiosulfatlösung unter Verwendung von Starkelösung als Indikator. — So war der Cer(IV)-gehalt unseres Cer(IV)-oxyds 43,19%. (Der Gesamt-Cer(IV)-gehalt des Cer(IV)-oxyds betrug dagegen 44,55% in CeO_2 ausgedruckt.) Dementsprechend wurden zur Herstellung der $^1/_{20}$ n-Lösung 19,925 g Gesamt-Cer(IV)-oxyd in einem Jenaer Stehkolben von 1000 ccm Inhalt in 300 ccm 50%iger Schwefelsäure unter Erwärmen über freier Flamme gelöst und die noch heiße Lösung mit etwa 500 ccm Wasser verdünnt. Die abgekühlte Lösung wurde endlich in einen Meßkolben übergespült und mit Wasser auf 1000 ccm ergänzt. Die Lösung wird nötigenfalls filtriert. Der Faktor der Lösung wurde aus 20-ccm-Anteilen auf die oben beschriebene Weise bestimmt und zu 0,9990 gefunden. — Manchmal kommt es vor, daß sich beim Hinzufügen des Wassers — besonders wenn die schwefelsaure Lösung sich etwas abkühlt — ein kristalliner Niederschlag abscheidet. In diesem Fall gießt man die Lösung von dem kristallinen Niederschlag behutsam ab, der sich dann in reinem Wasser, besonders beim Erwärmen, leicht löst. Die Lösungen werden dann vereinigt und auf 1000 ccm ergänzt. Die $^1/_{200}$ n-Cer(IV)-lösung wird aus der $^1/_{20}$ n-Lösung mit 10%iger Schwefelsäure verdünnt.

dann den Methylnaphthochinongehalt von vier Arzneispezialitäten (1 Tablette, drei Öle). Die Öle wurden unmittelbar zur Bestimmung eingewogen. Die Tabletten wurden mit 96%igem Alkohol ausgezogen; genau gewogene Anteile des Alkoholauszuges wurden für die Prüfung verwendet.

Manchmal wird es von Vorteil sein, zur Isolierung von Methylnaphthochinon Chloroform anzuwenden, da in diesem Lösungsmittel das Zersetzungsprodukt des Wirkungsstoffes unlöslich ist und somit gleichzeitig beseitigt wird. Natürlich muß in diesem Fall das Chloroform verjagt und das Methylnaphthochinon in Alkohol aufgenommen werden. Das Verjagen des Chloroforms kann nach unserer Erfahrung nur in der Kälte vorgenommen werden. Es sei noch erwähnt, daß das Zersetzungsprodukt von violetter Farbe unserem Erachten nach dasselbe Kondensationsprodukt darstellt, dessen Entstehen weiter unten beschrieben und als eine Farbreaktion des 2-Methyl-1,4-naphthochinons anempfohlen wird.

Bei der quantitativen Kontrolle des Chinhydrons wurde der ursprüngliche Hydrochinongehalt, in besonderen Versuchen mit $^1/_{20}$ n-Cer(IV)-lösung ermittelt, in Rechnung gestellt. Von der Mikrobestimmung des Hydrochinons mußten wir wegen der leichten Reduzierbarkeit des p-Benzochinons in alkoholischer Lösung Abstand nehmen.[8] Es ist bemerkenswert, daß die Reduktion des p-Benzochinons nur in Anwesenheit von wenigstens 3 ccm Alkohol glatt vonstatten geht. Ist weniger Alkohol zugegen, so ist die Reduktion unvollständig (Tabelle II, Versuch Nr. 8, 9). Aus den Versuchsergebnissen, die in der Tabelle II zusammengefaßt sind, geht deutlich hervor, daß sich das empfohlene Verfahren mit sehr gutem Erfolg verwenden läßt. Als besondere Vorteile der Methode gelten die leichte und schnelle Ausführbarkeit (die ganze Bestimmung nimmt etwa 15 Minuten in Anspruch), der kleine Aufwand von Untersuchungssubstanz, die Titerbeständigkeit der Maßflüssigkeit und der Umstand, daß eine störende Luftoxydation kaum zu befürchten ist.

Zum Schluß sei noch bemerkt, daß das 2-Methyl-1,4-naphthochinon in öligen Lösungen nicht hitzebeständig ist. So war in den Versuchen Nr. 26, 27 (Tabelle II) ein 10 bis 20%iger Rückgang an Methylnaphthochinon in einer von uns hergestellten Lösung in Olivenöl nach einem einstündigen Erhitzen auf 100° C feststellbar. Aber auch ein längeres Aufbewahren im Dunkeln verursacht den Rückgang des Methylnaphthochinongehaltes in öliger Lösung. Es geht aus den Versuchen Nr. 28 bis 29 (Tabelle II) deutlich hervor, daß der Methylnaphthochinongehalt einer Lösung in Olivenöl nach 10 Wochen einen Verlust von 6,80% erlitten hat.

Der Eigenverbrauch des Olivenöles an $^1/_{200}$ n-Cer(IV)-lösung betrug 0,07 ccm je Kubikzentimeter Öl. Nach Erhitzen auf 100° C betrug der Verbrauch nur noch 0,03 ccm. Die auf die oben beschriebene Weise

Tabelle II.

Versuchsnummer	Untersuchte Substanz	Einwaage mg bzw. ccm	Verwendet wurden ccm: Alkohol* (96 volumprozentig)	Verwendet wurden ccm: Chloroform	Verwendet wurden ccm: $SnCl_2$-Lösung	Gesamtvolumen nach der Reduktion	Verbraucht wurden ccm: $^1/_{20}$ n- Cer(IV)-lösung, auf 10 ccm der reduzierten Lösung	Verbraucht wurden ccm: $^1/_{200}$ n- Cer(IV)-lösung, auf 10 ccm der reduzierten Lösung	Verbraucht wurden ccm: $^1/_{30}$ n- Cer(IV)-lösung, auf das Gesamtvolumen der reduzierten Lösung berechnet	Verbraucht wurden ccm: $^1/_{300}$ n- Cer(IV)-lösung, auf das Gesamtvolumen der reduzierten Lösung berechnet	Gefunden: mg	Gefunden: % der Einwaage
1	p-Benzochinon	29,80	3	20	0,7	23	4,79	—	11,017	—	29,754	99,84
2		29,80	4	20	0,7	24	4,65	—	11,160	—	30,141	101,14
3		29,80	6	20	0,7	26	4,31		11,206	—	30,265	101,56
4		4,73	3	20	0,7	23	—	7,64	—	17,572	4,7458	100,33
5		4,73	3	20	0,7	23	—	7,63	—	17,549	4,7396	100,20
6		4,73	6	20	0,7	26	—	6,71	—	17,446	4,7117	99,62
7		29,80	3	20	0,7	23	4,79	—	11,017	—	29,754	99,84
8		29,80	2	20	0,7	22	4,90	—	10,780	—	29,115	97,70
9		3,94	1	20	0,5	21	—	6,72	—	14,112	3,8114	96,73
10		4,73	2	20	0,7	22	—	7,86	—	17,292	4,6710	99,42
11	Chinhydron (Chinonkomp.)	29,71	4	20	0,7	24	4,56— —2,276**	—	10,944— —5,46**	—	14,811 (Chinon)	49,85 (Chinon)
12	Chinhydron I (Chinonkomp.)	30,23	4	20	0,7	24	4,66— —2,263**	—	11,184— —5,43**	—	15,540 (Chinon)	51,41 (Chinon)
13	Chinhydron II (Chinonkomp.)	30,23	3	20	0,7	23	4,77— —2,358**	—	10,978— —5,43**	—	14,984 (Chinon)	49,57 (Chinon)
14	2-Methyl-1,4-naphthochinon	2,63	1	20	0,5	21	—	2,91	—	6,111	2,6287	99,95
15		2,63	1	20	0,5 + 0,5—H_2O	21	—	2,91	—	6,111	2,6287	99,95

16	2-Methyl-1,4-naphthochinon	2,63	1	20	0,5	21	—	2,91	—	6,111	2,6287	99,95
17		24,67	1	20	0,5	21	2,71	—	5,691	—	24,480	99,23
18		24,67	1	20	0,5	21	2,71	—	5,691	—	24,480	99,23
19		24,67	1	20	0,5 + 0,5—H_2O	21	2,70	—	5,670	—	24,390	98,87
20		82,6	1***	20	2	21	9,07	—	19,047	—	81,932	99,19
21		80,9	1***	20	2	21	8,94	—	18,774	—	80,758	99,83
22		84,0	1***	20	2	21	9,23	—	19,383	—	83,378	99,26
23	Dragées (0,1482 g) mit je 5 mg Methylnaphthochinon	47,57	1	20	0,5 + 0,5—H_2O	21	—	1,81	—	3,801	5,094 je Dragée	—
24	Olivenöl mit je 2,66 mg Methylnaphthochinon in 1 ccm	1 ccm = 2,66 mg	1	20	0,5	22	—	3,02— —0,22†	—	6,644— —0,484†	2,650 je ccm	99,62
25		1 ccm = 2,66 mg	1	20	0,5	22	—	3,04— —0,22†	—	6,688— —0,484†	2,669 je ccm	100,33
26		1 ccm = 2,66 mg	1	20	0,5	22	—	2,72— —0,22†	—	5,984— —0,484†	2,366 je ccm	88,94
27		1 ccm = 2,66 mg	1	20	0,5	22	—	2,74— —0,22†	—	6,028— —0,484†	2,385 je ccm	89,65
28		1 ccm = 2,66 mg	1	20	0,5	22	—	2,85— —0,22†	—	6,270— —0,484†	2,489 je ccm	93,57
29		1 ccm = 2,66 mg	1	20	0,5	22	—	2,83— —0,22†	—	6,226— —0,484†	2,470 je ccm	92,86
30	Methylnaphthochinon in Olivenöl 2 mg je ccm	1 ccm	1	20	0,5	22	—	1,95	—	4,290	1,845 je ccm	92,27
31		1 ccm	1	20	0,5	22	—	1,93	—	4,246	1,826 je ccm	91,32

Versuchsnummer	Untersuchte Substanz	Einwaage mg bzw. ccm	Verwendet wurden ccm: Alkohol* (96 volumprozentig)	Chloroform	$SnCl_2$-Lösung	Gesamtvolumen nach der Reduktion	Verbraucht wurden ccm Cer(IV)-lösung: $^1/_{20}$ n- auf 10 ccm der reduzierten Lösung	$^1/_{200}$ n- auf 10 ccm der reduzierten Lösung	$^1/_{20}$ n- auf das Gesamtvolumen der reduzierten Lösung berechnet	$^1/_{200}$ n- auf das Gesamtvolumen der reduzierten Lösung berechnet	Gefunden: mg	Gefunden: % der Einwaage
32	Methylnaphthochinon in Olivenöl 5 mg je ccm	1 ccm	1	20	0,5	22	—	4,18	—	9,196	3,956 je ccm	79,12
33		1 ccm	1	20	0,5	22	—	4,20	—	9,240	3,975 je ccm	79,51
34	Methylnaphthochinon in Olivenöl 20 mg je ccm	1 ccm	1	20	0,5	22	1,76	—	3,872	—	16,656 je ccm	83,28

* Der Wassergehalt des Alkohols wurde in der Berechnung vernachlässigt.

** 11, 12, 13. Die bei der Hydrochinonbestimmung verbrauchte Kubikzentimeteranzahl Cer(IV)-lösung entsprechend umgerechnet.

*** 20, 21, 22. Das 2-Methyl-1,4-naphthochinon wurde unter gelindem Erwärmen gelöst und die Zinn(II)-chloridlösung der noch warmen Lösung zugefügt.

23. Die feingepulverte Dragéesubstanz wurde mit Alkohol (96 volumprozentig) ausgezogen und der Auszug zur Bestimmung verwendet.

† 24 bis 29. Selbst hergestellte Lösung in Olivenöl, dessen Eigenverbrauch an Cer(IV)-lösung (0,22 bzw. 0,484 ccm) in Abzug gebracht wurde.

26, 27. Die Bestimmung wurde nach 1stündigem Erhitzen auf 100° C ausgeführt.

28, 29. Die Bestimmung wurde 10 Wochen nach der Herstellung der Lösung in Olivenöl ausgeführt.

11, 12, 13, 23, 30 bis 34. Präparate aus dem Handel bezogen.

ausgeführte Reduktion erhöhte aber den Verbrauch an $^1/_{200}$ n-Cer(IV)-lösung auf 0,484 ccm je Kubikzentimeter Öl. Es bewirkt keinen Unterschied, ob das Öl vorher auf 100° C erhitzt wurde oder nicht. Dieser Eigenverbrauch des Öles mußte natürlich in Rechnung gezogen werden.

Es konnte angenommen werden, daß für diesen Verbrauch die im Öl — allenfalls schon größtenteils in oxydiertem Zustand — vorhandenen Tocopherole oder nicht bekannten chinonartigen Verbindungen verantwortlich sind.

Nach einer privaten Mitteilung der Firma Hoffmann-La Roche können nämlich die Tocopherole nach der noch unveröffentlichten Methode von *M. Furter* bei Zimmertemperatur mit Cer(IV)-sulfatlösung unter Verwendung von Diphenylamin als Indikator sehr genau bestimmt werden. Nach eigenen Versuchen werden die schon oxydierten Tocopherole auf die in dieser Abhandlung beschriebene Weise quantitativ reduziert. Die diesbezüglichen Versuche werden im Zusammenhang mit der Bestimmung des Gesamtgehaltes verschiedener Öle an Tocopherolen an anderer Stelle besprochen.

Eine Farbreaktion des 2-Methyl-1,4-naphthochinons.

Das 2-Methyl-1,4-naphthochinon stellt gelbe, nadelförmige Kristalle dar, die bei 104 bis 106° C schmelzen (unkorrigierter Schmelzpunkt). Dem direkten Sonnenlicht ausgesetzt entfärben sich die Kristallnadeln. Das leicht sublimierbare 2-Methyl-1,4-naphthochinon ist mit Wasserdämpfen flüchtig. Besonders interessant ist sein Verhalten gegenüber stärkeren Säuren. Erwärmt man es mit konzentrierter Phosphorsäure, mit starker (50%iger) Schwefelsäure oder mit 20 bis 38%iger Salzsäure usw., so nimmt die Lösung bald eine langsam stärker werdende weinrote Farbe an. Diese Reaktion erfolgt in Essigsäure nicht. Verdünnt man die farbige Flüssigkeit mit Wasser, so geht die weinrote Farbe in violette über und flockt der Farbstoff bald aus der Lösung aus. Ist die Reaktion mit mehr (1 bis 2 mg) Methylnaphthochinon ausgeführt worden, so scheidet sich der Farbstoff schon beim Abkühlen aus. Der Farbstoff ist in Alkohol, Alkohol-Chloroform und Aceton mit himbeerroter Farbe löslich, dagegen unlöslich in Chloroform und Äther.

Da die gleiche Farbe auch bei der Reduktion des Methylnaphthochinons mittels Zinn(II)-chlorids, wenn auch nur vorübergehend, entsteht, nehmen wir an, daß es sich beim Erwärmen des Methylnaphthochinons mit starken Säuren um eine Reduktion und eine darauffolgende Kondensation handelt. Vorläufig soll aber diese Frage hintangesetzt werden. Allerdings ist diese Reaktion als spezifisch zu betrachten.

Wir haben versucht, die Empfindlichkeit und die typische Farbkurve dieser Reaktion festzulegen. Die in diesen Versuchen angewandte Ausführungsform der Reaktion war die folgende. Die 1 ccm betragende

alkoholische Lösung der auf 2-Methyl-1,4-naphthochinon zu prüfenden Untersuchungssubstanz wird in einem Probierrohr mit 1 ccm stärkster Salzsäure (38%ig) versetzt und eine Stunde lang in ein kochendes Wasserbad gestellt. Die in Gegenwart von 2-Methyl-1,4-naphthochinon rötlich gefärbte, abgekühlte Lösung nimmt, mit 5 ccm Chloroform-Alkohol-Gemisch (ein Raumteil Chloroform, drei Raumteile Alkohol) versetzt, eine himbeerrote Farbe an: Erfassungsgrenze der Reaktion 10 bis 25 γ: Grenzkonzentration 1:100000.

Läßt man die alkoholische Lösung des 2-Methyl-1,4-naphthochinons (0,5 ccm) mit Phosphorsäure von Sirupkonsistenz längere Zeit stehen, so nimmt die Lösung, von der Oberfläche ausgehend, eine weinrote Farbe an.

Um die spezifische Farbkurve des gebildeten Farbstoffes aufnehmen zu können, wurde 1 mg 2-Methyl-1,4-naphthochinon in 1 ccm Alkohol gelöst, in einem Meßkolben von 50 ccm Inhalt mit 5 ccm 50%iger Schwefelsäure versetzt und solange auf dem kochenden Wasserbad erwärmt, bis sich die Farbe der Lösung eben nicht mehr verstärkte. Die abgekühlte und mit dem oben angegebenen Chloroform-Alkohol-Gemisch auf 50 ccm ergänzte Lösung wurde in die 30-mm-Küvette gefüllt und die Extinktion bei verschiedenen Wellenlängen im *Pulfrich*-Photometer bestimmt.

Von der Ausarbeitung einer colorimetrischen Methode auf Grund dieser Reaktion haben wir wegen der geringen Empfindlichkeit Abstand genommen. Eine colorimetrische Methode würde gegenüber dem beschriebenen, sehr genauen und empfindlichen Titrierverfahren keine Vorteile bieten.

Anhang.

Wie eingangs besprochen, löst sich das 2-Methyl-1,4-naphthochinon in Wasser nur spärlich; seine ölige Lösung ist unbeständig. Diese Nachteile konnten bei dem Kondensationsprodukt mit Natriumhydrogensulfit ausgeschaltet werden. Die Molekülverbindung 2-Methyl-1,4-naphthochinon-Natriumhydrogensulfit mit 2 Mol. Wasser ist in Wasser reichlich löslich. Der Methylnaphthochinongehalt dieser Verbindung kann aber nach dem beschriebenen Verfahren erst nach Isolierung des Methylnaphthochinons bestimmt werden. Zu diesem Behuf wird ein genau gewogener Anteil dieser Verbindung — etwa 0,05 g Methylnaphthochinon entsprechend — in einem kleineren Schütteltrichter in 3 bis 5 ccm Wasser gelöst und mit etwa 15 ccm Chloroform durchgeschüttelt. Man streut nun etwa 0,30 g MgO in den Trichter und schüttelt dessen Inhalt mehrmals tüchtig durch. Das durch das MgO freigelegte Methylnaphthochinon löst sich leicht in dem Chloroform auf. Man läßt die abgesonderte Chloroformschicht in einen Meßkolben von 100 ccm Inhalt ab. Die wäßrige Phase wird nun mit kleinen — etwa je 15 ccm —

Anteilen Chloroform mehrmals ausgeschüttelt, bis das abgesonderte Chloroform bzw. die wäßrige Schicht ganz farblos erscheint. — Das in Chloroform gelöste Methylnaphthochinon wird mit Chloroform bis zur Marke ergänzt. Ein 10-ccm-Anteil dieser Lösung dient zur Bestimmung. Dieser wird in einem kleinen Erlenmeyerkolben von 30 ccm bei gelinder Wärme durch Einblasen eines Luftstromes eingedampft. Den Rückstand nimmt man in 1 ccm 96%igem Alkohol auf. Im übrigen verfährt man nach dem angegebenen Verfahren. [Die Reduktion wurde mit etwa 1,5 ccm Zinn(II)-chlorid-Lösung durchgeführt.] — Der Methylnaphthochinongehalt eines Handelspräparates wurde in Parallelversuchen zu 54,1% anstatt des berechneten Wertes 55,13% gefunden. Das Ergebnis muß in Anbetracht der Eigenschaften der Molekülverbindung als recht befriedigend betrachtet werden. — Zum Schluß sei noch bemerkt, daß uns die Trennung des Methylnaphthochinons mittels Natronlauge bzw. Natriumhydrogencarbonats nicht in befriedigendem Maße gelang.

Schrifttum.

[1] *H. Dam*, Biochem. Z. **215**, 475 (1929).
[2] *P. Karrer* und Mitarbeiter, Helv. chim. Acta **22**, 310 (1939).
[3] *H. J. Almquist, E. L. R. Stokstad, R. W. McKee, S. B. Binkley, D. W. MacCorquodale, S. A. Thayer* und *E. A. Doisy*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1295, 2557 (1939).
[4] *H. J. Almquist* und *A. A. Klose*, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1610 (1939).
[5] *E. A. Doisy* und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **61**, 1295, 2206 (1939).
[6] *P. Karrer* und *A. Epprecht*, Helv. chim. Acta **23**, 272 (1940).
[7] *H. Dam, J. Glavind* und *P. Karrer*, Helv. chim. Acta **23**, 224 (1940).
[8] Z. analyt. Chem. Im Druck.
[9] *I. L. Pinder* und *I. H. Singer*, Analyst **65**, 7 (1940).
[10] *E. Schulek* und *P. Rózsa*, Z. analyt. Chem. **115**, 185 (1939); ebendort im Druck; vgl. *N. H. Furman* und *J. H. Wallace*, J. Amer. chem. Soc. **52**, 1443 (1930).

Zusammenfassung.

Das p-Benzochinon, das 2-Methyl-1,4-naphthochinon sowie auch die Tocopherylchinone (Einwaage etwa 2 bis 80 mg) können leicht in alkoholischer Lösung (1 bis 2 ccm, genau gemessen) mit einer salzsauren 10%igen Zinn(II)-chlorid-Lösung (etwa 0,5 bis 1 ccm) reduziert werden. Nach erfolgter Reduktion wird das Reaktionsgemisch mit einer bekannten Menge Chloroform (20 ccm) durchgeschüttelt, dann mit feingepulvertem überschüssigem Kaliumhydrogencarbonat in kleinen Anteilen versetzt, wodurch die Salzsäure und die Zinnsalze beseitigt werden. Nun streut man wasserfreies Natriumsulfat (etwa 10 g) in den Kolben und schüttelt dessen Inhalt tüchtig durch. Man filtriert das die reduzierten Chinone enthaltende Chloroform durch einen trockenen Wattebausch. Ein genau gemessener Anteil der Lösung (10 ccm) wird

in einem Gemisch von 50 ccm stärkstem Alkohol (96%ig) und 30 ccm 10%iger Schwefelsäure — von der Menge der reduzierten Chinone abhängig — mit $^1/_{20}$ bzw. $^1/_{200}$ n-Cer(IV)-sulfat-Lösung in Gegenwart eines Tropfens einer 0,2%igen salzsauren p-Äthoxychrysoidin-Lösung in 96%igem Alkohol als Indikator titriert. — Auch ölige Lösungen können ohne vorherige Isolierung mit Hilfe des beschriebenen Verfahrens geprüft werden.

Als eine spezifische Reaktion auf 2-Methyl-1,4-naphthochinon geben die Verfasser folgendes Verfahren an: Kocht man das 2-Methyl-1,4-naphthochinon mit starken Säuren (85%iger Phosphorsäure, 20 bis 38%iger Salzsäure, 50%iger Schwefelsäure), so entsteht eine himbeerrote Färbung. Verdünnt man die farbige Lösung mit Wasser, so flockt der entstandene Farbstoff aus, der in Chloroform unlöslich, dagegen in Alkohol, Aceton und Alkohol-Chloroform-Gemisch löslich ist.

Im Anhang beschreiben die Verfasser, wie der Methylnaphthochinongehalt des Methylnaphthochinon-Natriumhydrogensulfit-Kondensats bestimmt werden kann. Aus der mit Magnesiumoxyd versetzten wäßrigen Lösung der Molekülverbindung wird das Methylnaphthochinon mit Chloroform ausgeschüttelt. Ein aliquoter Teil der Lösung in Chloroform wird nun behutsam eingedampft. Den Rückstand nimmt man mit einer gemessenen Menge Alkohol auf und verfährt wie oben beschrieben.

Summary (*L*).

p-Benzochinone, 2-methyl-1,4-naphthochinone as well as tocopherylchinone are easily reduced (weighed sample, from 2 to 80 mg.) by treating their alcoholic solution (from 1 to 2 ccm. measured with precision) with a hydrochloric solution containing 10% of tin(II)-chloride (approximately 0,5 to 1 ccm.).

When the reduction is fulfilled, the mixture is agitated with a known volume of chloroform (20 ccm.) and an excess of bicarbonate of potassium is then added in small portions. The hydrochloric acid and the tin salts are in this way eliminated. Anhydrous sodium sulfate (10 g.) is then introduced into the flask and vigorously shaken. The reduced chinone kept in solution in chloroform is then filtered through a dry cotton prop. A part of this solution measured with precision (10 ccm.) is titrated. It is added to a mixture of 50 ccm. of strong alcohol (96%) and 30 ccm. of sulfuric acid (10%) and titrated with a cerium(IV)-sulfate solution n/20 or n/250 (according to the quantity of reduced chinone) in presence of a drop of a 0,2% hydrochloric solution of p-ethoxychrysoidine in 96% alcohol (used as indicator). Oily solutions can be investigated too by this method without preliminary isolation.

The authors give a specific reaction for the 2-methyl-1,4-naphthochinone, as follows: The 2-methyl-1,4-naphthochinone boiled with strong acids (85% phosphoric acid, 20 to 38% hydrochloric acid, 50% sulfuric acid) leads to a raspberry red colour. The coloured substance thus built precipitates if being diluted with water. It is insoluble in chloroform, soluble in acohol, acetone and in mixtures of alcohol-chloroform.

The authors describe how the sodium bisulfite condensation of methyl-

naphthochinone can serve in order to determine the methylnaphthochinone. Methylnaphthochinone is extracted with chloroform from the aqueous solution of its molecular combination, of which the chinone is freed by addition of magnesium oxyde. An aliquote part of this chloroform solution is evaporated with precaution. The residue left is treated by a measured quantity of alcohol as described here above.

Résumé (*L*).

La *p*-benzoquinone, la méthyl-2-naphtoquinone 1,4, de même que la tochophérylquinone sont facilement réduites (prise d'essai de 2 à 80 mgr.) en solution alcooliqué (1 à 2 cmc. mesurés avec précision) par une solution chlorhydrique à 10% de chlorure stanneux (env. 0,5 à 1 cmc.).

Après réduction complète, le mélange est agité avec une quantité connue de chloroforme (20 cmc.) puis additionné par petites fractions d'un excès de carbonate de potassium finement pulvérisé; ceci a pour effet de neutraliser l'acide chlorhydrique et dè précipiter les sels d'étain. On laisse ensuite couler dans le ballon du sulfate de soude anhydre (env. 10 gr.) et agite vigoureusement. La quinone réduite contenue en solution chloroformique est séparée par filtration sur tampon d'ouate sèche.

Une fraction de cette solution (10 cmc.) mesurée avec précision, versée dans un mélange de 50 cmc. d'alcool concentré (96%) et 30 cmc. d'acide sulfurique à 10% est titré par une solution de sulfate de cerium(IV) (n/20 ou n/250 selon la quantité de quinone réduite présente) en utilisant comme indicateur une goutte d'une solution chlorhydrique à 0,2% de *p*-éthoxychrysoidine dans l'alcool à 96%. Les solutions huileuses peuvent être essayées de la même façon en adoptant le même mode opératoire, et sans qu'il soit nécessaire de procéder à un isolement.

L'auteur décrit le mode opératoire suivant comme spécifique de la méthyl-2-naphtoquinone-1,4: Lorsque l'on fait bouillir la méthyl-2-naphtoquinone-1,4 avec des acides forts (acide phosphorique à 85%, acide chlorhydrique de 20 à 38%, l'acide sulfurique à 50%), il apparaît une teinte rouge groseille. Le colorant floculе lorsque l'on dilue à l'eau cette solution colorée, celui-ci étant insoluble dans le chloroforme, tandis qu'il est soluble dans l'alcool, l'acétone et les mélanges alcool-chloroforme.

Les auteurs décrivent encore comment la teneur en méthylnaphtoquinone dans sa condensation avec le bisulfite de sodium peut servir à son évaluation. La solution aqueuse de la combinaison moléculaire additionnée d'oxyde de magnésium est agitée avec du chloroforme pour en extraire la méthylnaphtoquinone.

Une partie aliquote de la solution chloroformique est ensuite évaporée prudemment. Le résidu d'évaporation est repris par une quantité mesurée d'alcool et soumis aux manipulations décrites plus haut.

Histochemische Beobachtungen über das Violaquercitrin an bunten Rassen von Viola tricolor.

Von

Karoline Teichmann, Prag.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 10. Dezember 1940.)

Einleitung.

In der angewandten Mikrochemie, so wie sie der Biologe und Mediziner braucht, sind längst die Hauptgrundsätze mikrochemischer Arbeitsmethoden hervorgehoben worden, meist unter dem Schlagwort „Substanz-, Zeit- und Raumökonomie". Neben gleichzeitiger Einfachheit der Methoden sind auch noch andere leitende Gesichtspunkte gekennzeichnet worden, zu denen der Biologe und Mediziner immer wieder noch die zusätzliche Forderung nach *eindeutiger Lokalisation* in dem stets komplex zusammengesetzten Milieu der Zellen oder Gewebe, und zwar möglichst der lebenden, zumindest aber der absterbenden, erheben muß. Wenn alle diese Forderungen sowohl im makro- als auch im mikroskopischen Präparat erfüllt werden können, dann ist die Leistung mikrochemischer Methodik ganz offensichtlich. Durch die Studien jener Forscher, die heute als Begründer der angewandten Mikrochemie genannt werden müssen, sind längst viele überzeugende Beweise für die großen Vorteile und Vorzüge der biologisch angewandten Mikrochemie erbracht worden; vgl. z. B. *H. Molisch*[1] und *O. Tunmann-L. Rosenthaler*.[2]

Im nachfolgenden möchte ich ein beachtenswertes Beispiel zur Vielseitigkeit und Leistungsfähigkeit der angewandten Mikrochemie vorlegen, und zwar bezieht es sich auf den mikro- und makroskopischen Nachweis von Violaquercitrin in Blüten verschiedener bunter Rassen von *Viola tricolor*.

Ich selbst gelangte zu diesem Thema durch eine zufällige Beobachtung, als ich im Sommer 1935 Blüten von *gelben* Stiefmütterchenrassen mit destilliertem Wasser infiltrierte und sich selbst im gleichen Wasser liegend

[1] *H. Molisch*, Mikrochemie der Pflanze. Jena 1913. (Hier weitere Literatur.)

[2] *O. Tunmann* und *L. Rosenthaler*, Pflanzenmikrochemie, 2. Aufl. Berlin 1931. S. 606, 609ff.

überließ. Es zeigte sich, daß sie nach etwa 24 Stunden mit schon makroskopisch sichtbaren, körnigen, bzw. dendritischen Stoffausscheidungen wie übersät waren. Diese Beobachtungen konnte ich aber aus äußeren Gründen erst im September 1940 fortsetzen.

Material: Für die Untersuchungen verwendete ich entweder einfärbige oder buntgefleckte Stiefmütterchenblüten zahlreicher Zuchtrassen, die ich aus Prager Gärtnereien bis Anfang November von Freilandkulturen in großen Mengen beziehen konnte. Es wurden vorläufig immer nur erwachsene frische Blüten verschiedenen Alters geprüft.

Methode der Untersuchung: Ich wiederholte zunächst die vor 5 Jahren angestellten Versuche, wobei die Blüten in destilliertes Wasser von Zimmertemperatur übertragen wurden, nachdem sie vorher nach der Vakuuminfiltrationsmethode (V.I.M.) infiltriert worden waren (vgl. dazu *J. Gicklhorn* und *R. Keller*[3]). Jede vollkommene Infiltration nach der angewandten Methode ergibt Blütenblätter, die so durchscheinend sind, daß sie *in toto* auch mit starker Vergrößerung mikroskopiert werden können. Die infiltrierten Blüten wurden fortlaufend bis zur beginnenden Mazeration beobachtet.

Ergebnisse der Untersuchungen.

Nach etwa 12 bis 24 Stunden setzen die bereits erwähnten Stoffausscheidungen in den Blütenblättern ein, und zwar unabhängig von Größe und Alter der bereits entfalteten Blüte. Bei längerem Liegenlassen nehmen die Stoffausscheidungen noch an Ausmaß zu (vgl. Abb. 1a). Es ergibt sich jedoch, daß diese Ausscheidungen nur in den tiefgelben und elfenbeinfarbigen Blütenblättern und Blütenblattbezirken auftreten. *In rein weißen oder rein blauen bzw. violetten Blütenblättern oder Blütenblattpartien habe ich niemals derartige Stoffausscheidungen beobachtet.*

Es ist weiters auffallend, daß bei Anstieg der Zimmertemperatur die Kristallbildung bedeutend früher eintritt als bei mittlerer Temperatur (etwa 18° C). Manchmal ist sie schon nach 8 Stunden mit freiem Auge sichtbar.

Daraus ergibt sich also, daß eine Beziehung zwischen Temperatur und Geschwindigkeit der Stoffausfällung bestehen muß.

Zwecks Überprüfung dieser Beobachtung erwärmte ich langsam frisch infiltrierte Blütenblätter von verschiedener Farbe und verschiedenem Alter in destilliertem Wasser unter ständiger Kontrolle des Temperaturanstieges. Bei etwa 60 bis 70° C, also über der Gerinnungstemperatur des Plasmas, setzte wiederum bei den gelben und elfenbeinweißen Blütenblatteilen eine ebenso intensive wie rasche Stoffausfällung ein, aber diesmal bereits nach 5 bis 10 Minuten.

Das gleiche Ergebnis erzielt man, wenn man nichtinfiltrierte frische Blüten mittels Chloräthyls gefrieren läßt. Nach dem Auftauen der Eis-

[3] *E. Abderhalden*, Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Bd. V, Teil 2, II. Berlin-Wien 1932. S. 1237.

schicht sind schon nach 5 bis 10 Minuten deutliche Stoffausscheidungen zu erkennen.

Hängt man frisch infiltrierte Blüten gelber oder elfenbeinweißer Stiefmütterchenrassen in Dämpfe rauchender Salzsäure, so erfolgt nach

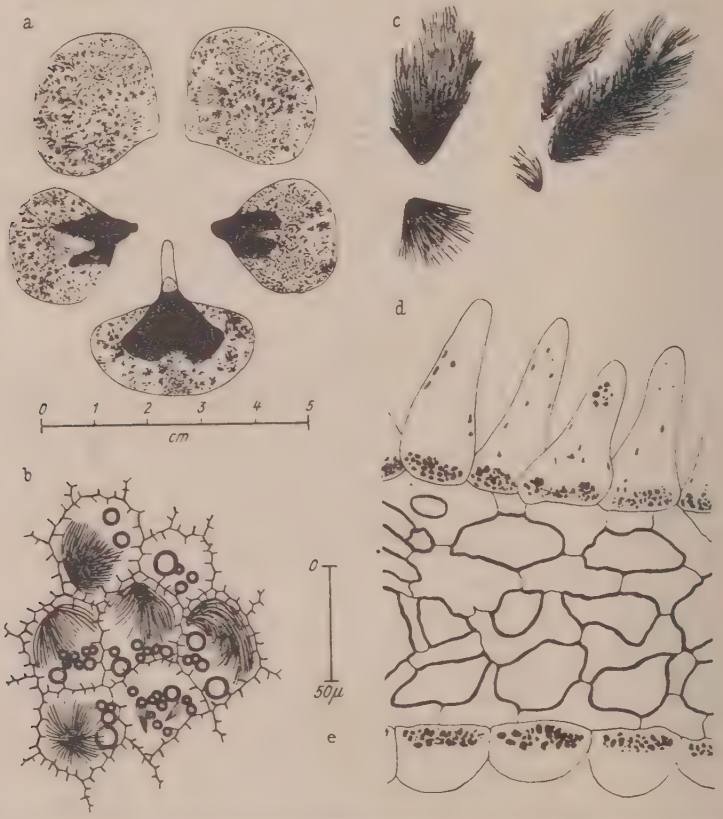


Abb. 1. a) Isolierte Korollblätter einer *Viola tricolor*-Blüte. Die *in vivo* anthokyanhaltigen Blattpartien sind tiefschwarz gezeichnet, die übrigen Blattpartien erfüllt mit Kristallaggregaten. (Halbschematisch nach einem Naturselbstdruck.) b) Zellen der oberen Epidermis mit Kristallbündeln von Violaquercitrin und Kugeln von Violaxanthin. Man beachte die intrazellulare Lokalisierung! c) Isollerte Kristallbündel aus einem mazerierten Blatt. d) Querschnitt durch ein Korollblatt von *Viola tricolor*. Man beachte die kegelförmigen Papillen der Oberhaut gegenüber leicht gewölbten Epithelzellen der Unterseite. Die gelben Chromatophoren sind schwarz eingezeichnet. e) Maßstab zu Bild b, c und d.

wenigen Minuten ebenfalls eine deutliche Stoffansammlung (vgl. dazu *G. Klein*[4]).

[4] *G. Klein*, S.-B. Akad. Wiss. Wien, mathem.-naturwiss. Klasse. Abt. **131**, 23 (1922).

Diese angeführten Versuche sind Beweise dafür, daß die Stoffausscheidungen erst während des Absterbens kurz nach der Tötung der Zellen bzw. des Plasmas eintreten. Dabei ist es gleichgültig, ob das Absterben des Plasmas langsam oder rasch, ob es durch Hitze oder Kälte oder auch Zellgifte, wie z. B. starke Säure, hervorgerufen wird.

Die ersten Ansammlungen des Stoffes in den Blüten sind weder an bestimmte bevorzugte Blütenblätter noch Blütenblatteile gebunden. Sie treten im Anfangsstadium als kleine, makroskopisch sichtbare Körnchen auf, die sich später durch weiteres Wachstum zu Dendriten gruppieren.

Die histochemische Untersuchung der bereits gebildeten „Körnchen" zeigt: Die Stoffansammlungen sind Aggregate von mikroskopisch kleinen, gelblichweißen Kristallnadeln, die stets im Saftraum der Zellen liegen. Die Ausgangsstellen der Kristallnadelbildung sind nur die papillentragenden Oberhautzellen.

Für die *charakteristische Lokalisierung* und den Beginn der Ausfällung des Stoffes in der Oberhaut spricht folgendes:

1. Direkte Beobachtung sowohl in der Aufsicht des ganzen Blattes (vgl. Abb. 1b und 2a) als auch an dessen Querschnitt läßt einzelne Sphärokristalle in den Zellen des oberen papillösen Epithels erkennen.

2. Wird nach dem Infiltrieren das abgezogene obere Blütenblattepithel in destilliertes Wasser gelegt, dann weist es auch diesmal starke Kristallbildung in den Zellen auf.

3. Isoliert man von einem frisch infiltrierten Blütenblatt die Oberhaut durch vorsichtiges Abziehen und läßt Chloräthyl einwirken, so treten wieder binnen kurzer Zeit, d. i. etwa 5 bis 10 Minuten, Kristallbildungen auf.

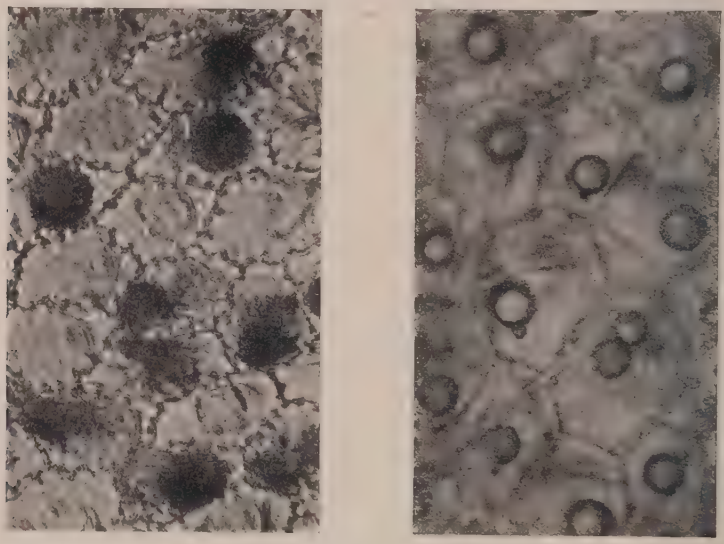
4. Isoliertes unteres Epithel oder reines Schwammparenchym der Korollblätter, die in gleicher Weise wie die Oberhaut behandelt werden (vgl. Punkt 2 und 3), weisen nicht einmal Spuren gleichartiger Kristallnadeln auf.

5. Zieht man jedoch von einem infiltrierten unverletzten Blütenblatt, das bereits Kristallbildungen in vollem Ausmaß zeigt, ein Stück Oberhaut ab, so findet man auch im tieferliegenden Gewebe (Schwammparenchym + Unterhaut) dichte Ansammlungen von verhältnismäßig großen garbenförmigen Kristallbüscheln (vgl. Abb. 1c), die nicht mehr so wie anfangs von einzelnen Zellen scharf begrenzt werden, sondern regellos im Gewebe verteilt sind. Es ist sicher, daß die Kristallnadeln während ihres stetigen Wachstums von den Oberhautzellen ausgehend auch auf die gegen das Schwammparenchym gerichteten Zellwände stoßen, diese leicht durchdringen, in die unteren Zellschichten vorwachsen und sich so zu den makroskopisch sichtbaren Körnchen bzw. Dendriten vereinigen.

Im parallel *polarisierten* Licht erweisen sich die Kristallnadeln als einwandfrei doppelbrechend. Die kleineren Nadeln zeigen Orange

I. Ordnung; wenn die Nadeln größer werden, tritt auch Rot II. Ordnung auf. Der α-Strahl schwingt in der Faserrichtung.[5]

Das chemische Verhalten dieses so auffallend und schnell kristallisierbaren Stoffes prüfte ich an einzelnen Kristallbüscheln, die ich mechanisch nach Mazeration aus dem zerfallenden Gewebe gewann, oder an Blütenblatteilen selbst, die in großer Menge die Kristalle enthielten. Sowohl die isolierten als auch die noch im Gewebe eingeschlossenen Kristalle wurden auf den Objektträger unter ein mit Glascapillaren



a b

Abb. 2. a) Zellen aus der Oberhaut einer *Viola tricolor*-Blüte mit Violaquercitrin-Kristallen. b) Zellen der Oberhaut der gleichen Blüte ohne Violaquercitrin-Kristalle, erfüllt mit gelbgefärbten Lipoidkugeln mit gelöstem Violaxanthin.

gestütztes, schräg liegendes Deckglas gebracht. Die Reagenzien ließ ich mittels einer Mikropipette zufließen und beobachtete zuerst im Hellfeld bei schwacher Vergrößerung die Löslichkeitsverhältnisse und Farbänderungen. Günstiger waren Parallelbeobachtungen im Polarisationsmikroskop, da man nach Ausschalten des Analysators die Löslichkeitsverhältnisse und Farbänderungen, beim Einschalten des Analysators das Verschwinden der doppelbrechenden Kristallnadeln bei einer etwaigen Löslichkeit sofort verfolgen kann.

---

[5] Ich danke Herrn Prof. Dr. *M. Stark* vom mineralog.-petrograph. Institut der Deutschen Karlsuniversität in Prag für die Freundlichkeit der Prüfung

Isolierte Kristallbüschel und die in Zellen eingeschlossenen Sphärite verhielten sich chemischen Reagenzien gegenüber gleich, und zwar:

1. In kaltem Wasser verändern sich die Kristalle auch nach tagelangem Liegen nicht.

In siedendem Wasser dagegen lösen sich die Kristalle langsam mit gelber Farbe auf.

2. In konz. Schwefelsäure lösen sich die Kristalle ebenso wie in konz. Salzsäure mit zitronengelber Farbe. Aus beiden Lösungen gewann ich die betreffenden Salze. Das Sulfat erscheint regelmäßig als braungelber Sphärokristall, in der Form vergleichbar einem Morgenstern. Das Chlorid ist ebenso wie das Sulfat doppelbrechend von braungelber Farbe. Es sind Kristallbüschel, deren Nadeln nicht so fein sind wie das Ausgangsmaterial, sondern kräftig spießige Gestalten.

In konz. Salpetersäure löst sich der Stoff leicht mit braunrötlicher Farbe. In Ameisensäure (50%ig) konnte ich keine Auflösung oder Farbänderung der Kristalle beobachten, ebensowenig in Essigsäure (60%ig). In siedender Essigsäure löst sich jedoch der Stoff sehr leicht mit gelber Farbe.

3. In wäßrigen Alkalien, auch in verdünnten, wie z. B. Natronlauge, Calcium- oder Bariumhydroxydlösung, Ammoniak, Kalium- oder Natriumcarbonatlösung, löst sich der Stoff leicht mit orangegelber Farbe.

4. In kaltem Methylalkohol ist er leicht mit zitronengelber Farbe löslich. Ebenso in siedendem Äthylalkohol (96%ig) und in siedendem Aceton.

5. 1%ige wäßrige Eisen(III)-chloridlösung ergibt rasch eine olivgrüne Lösung.

Besprechung der Ergebnisse.

Ein Überblick der chemischen Reaktionen, die Löslichkeitsverhältnisse und die Kristallgestalten zeigen eindeutig, daß es sich bei diesem leicht ausfällbaren Stoff nur um das Violaquercitrin handeln kann, das bisher außer den Beobachtungen von *Klein*[6] nur in makroskopischen Versuchen studiert wurde, in seiner chemischen Konstitution aber genau bekannt ist. Bei meinen Untersuchungen habe ich daher überdies auch noch die meisten von *Klein*[6] u. a.[7, 8, 9, 10, 11, 12, 13] angegebenen Reaktionen

einiger Präparate und nähee Angaben über das kristalloptische Verhalten der Sphärite.

[6] Siehe Fußnote 4 auf Seite 196.

[7] *E. Abderhalden*, Biochemisches Handlexikon, Bd. VI. Berlin 1911. S. 32, 36.

[8] *F. Czapek*, Biochemie der Pflanze, Bd. III. Jena 1921. S. 411, 413. (Hier weitere Literatur.)

[9] *G. Klein* und *O. Werner*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **48**, 9 (1925).

[10] *K. Mandelin*, Ber. dtsch. chem. Ges. **6**, 1685 (1883).

[11] *K. Mandelin*, Jber. Chem. **1883**, 1369.

für Violaquercitrin im mikroskopischen Präparat lokalisierend durchgeführt. Es ergab sich eine volle Übereinstimmung mit Ausnahme des Hinweises von *Klein* auf die Unlöslichkeit des Violaquercitrins in Bariumhydroxyd „Flavon von *Viola tricolor* in $Ba(OH)_2$ gelbbraun ungelöst" (*Klein*[4]). Demgegenüber fand ich in meinem Präparat eine auffallend leichte Löslichkeit in Bariumhydroxyd.

Da dieser Stoff mit hoher Geschwindigkeit zu großen Kristallaggregaten ausgefällt werden kann, ist die Möglichkeit einer chemischen Spaltung unwahrscheinlich, so daß also kein Spaltungsprodukt des Violaquercitrins vorliegen dürfte.

In Erweiterung der bisher vorliegenden Angaben möchte ich vor allem darauf hinweisen, daß auch *elfenbeinfarbige* Rassen Violaquercitrin führen, während *rein weiße* Rassen niemals diese Stoffausfällungen ergeben. *So kann man also rasch und einfach nach meinen Beobachtungen eine Entscheidung bezüglich der Rassereinheit treffen.*

Beachtenswert ist weiter, daß alle anthokyanführenden Partien, gleichgültig, wie groß das Maß der Anthokyanbildung ist, stets frei von Violaquercitrin sind. Im Hinblick auf die bekannte Tatsache, daß die Bildung von Anthokyanen (als Glykosiden) durch Zufuhr von Zucker wesentlich gefördert bzw. erst ermöglicht wird (*E. Overton*[14]), liegt die Erklärung nahe, daß es in den anthokyanhaltigen Partien der Blütenblätter schon dadurch zu keiner Häufung von Violaquercitrin kommen kann.

Es ist noch hervorzuheben, daß außer dem im Zellsaft vorwiegend der oberen Epidermis gelösten Violaquercitrin bei gelben Violarassen noch das Violaxanthin auffällt, das von *R. Kuhn* und *A. Winterstein*[15] analysiert wurde. Dieser Farbstoff ist *in vivo* an Chromatophoren der oberen *und* unteren Epidermis gebunden im Gegensatz zum Violaquercitrin, das stets gelöst im Zellsaft auftritt (vgl. Abb. 1d). Im lebenden Zustand sind die Chromatophoren von unregelmäßiger Gestalt und intensiv gelb gefärbt. Im absterbenden oder toten Blütenblatt kommt es zu einer Lösung des lipoiden Anteiles, der schließlich in Form einer oder mehrerer großer, leuchtend gelb gefärbter Kugeln auch in den Zellen liegt, die Violaquercitrin führen (vgl. Abb. 2b und Abb. 1b).

Abschließend möchte ich noch darauf hinweisen, daß man nach dem angegebenen Verfahren leicht haltbare Dauerpräparate gewinnen kann, wenn man die infiltrierten Blütenblätter mit reichlicher Kristallabscheidung z. B. in Glyceringelatine überträgt. Das gilt sowohl für

---

[13] *V. Meyer* und *P. Jacobson*, Lehrbuch der organischen Chemie, 1. u. 2. Aufl., Bd. II, 3. Teil. Berlin u. Leipzig 1923. S. 740, 745, 749.

[13] *C. Wehmer*, Die Pflanzenstoffe, 2. Aufl., Bd. I. Jena 1929. S. 799. (Hier weitere Literatur.)

[14] *E. Overton*, Jb. wiss. Bot. **28**, 141 (1899).

[15] *R. Kuhn* und *A. Winterstein*, Ber. dtsch. chem. Ges. **64**, 326 (1931).

einzelne Blütenblätter als auch für ganze Blüten, die auch noch nach der Entfärbung der anthokyanhaltigen Stellen die Art der Zeichnung bunter *Viola tricolor*-Rassen zeigen. Es sind Bilder etwa ähnlich den makroskopischen Eiweißreaktionen in ganzen Laubblättern, wie sie *Molisch*[16] zeigte, oder dem Stärkenachweis assimilierender Laubblätter.

Zusammenfassung.

Es wurde das Auftreten und die Verteilung von Violaquercitrin in den Blütenblättern bunter Rassen von *Viola tricolor* histochemisch untersucht und dabei festgestellt:

1. Violaquercitrin kommt ausschließlich in gelben oder elfenbeinfarbigen Blütenblättern bunter Violarassen vor, und zwar stets gelöst im Zellsaft. Es fehlt in den rein weißen Stellen der Korollblätter, ebenso in den durch Anthokyan rötlich bis tiefdunkelblau gefärbten Partien.

2. Im Blütenblatt selbst ist es ausschließlich in den oberen papillösen Epithelzellen lokalisiert, was einerseits im unmittelbaren Auftreten von kristallisiertem Violaquercitrin in infiltrierten Blüten verfolgt wurde, anderseits durch Vergleiche von isolierten oberen und unteren Blütenblattepithelien bzw. reinem Schwammparenchym.

3. Auch ohne besondere Vorbehandlung fällt Violaquercitrin in infiltrierten Blütenblättern bei etwa 18° C nach etwa 12 bis 24 Stunden aus, und zwar in Form von mehr oder minder großen dendritischen Kristallaggregaten, die schon mit freiem Auge sichtbar sind und aus einzelnen mikroskopisch feinen Kristallnadeln bestehen.

4. Violaquercitrin kristallisiert stets erst während oder kurz nach dem Absterben der Zellen, und zwar gleichgültig, ob die Blütenblätter durch hohe oder tiefe Temperaturen oder tödlich wirkende Stoffe, vor allem starke Säuren, geschädigt werden.

5. Die chemische und kristalloptische Charakteristik wird an einzelnen Beobachtungen dargelegt, die in Übereinstimmung mit bereits vorliegenden chemischen Analysen, Löslichkeitsverhältnissen und Farbreaktionen stehen.

6. Neben Violaquercitrin wurde auch Violaxanthin beobachtet, das *in vivo* an gelbe Chromatophoren gebunden ist, die beim Absterben desorganisiert werden und deren lipoide Anteile mit dem gelösten Violaxanthin zu Tropfen zusammenfließen.

7. Durch die Methode der Infiltration ganzer Blüten läßt sich auch binnen kurzem entscheiden, ob reinrassig weiße Formen vorliegen oder

[16] *H. Molisch*, Z. Bot. 8, 124 (1916).

schwach gelbgefärbte, die im Gegensatz zu rein weißen dann Kristallbildung aufweisen.

Durch langsames Erwärmen infiltrierter lebender Blütenblätter auf etwa 60 bis 70° C läßt sich die sonst erst nach 12 bis 24 Stunden auftretende Kristallfällung so beschleunigen, daß man schon nach etwa 5 bis 10 Minuten Übersichtspräparate ganzer Blüten erhält, die auch mikroskopisch alle wünschenswerten Einzelheiten über das lokalisierte Auftreten, die Art und die Bedingungen der Kristallisation und vor allem die Verteilung des Violaquercitrins in verschieden bunt gefärbten *Viola tricolor*-Blüten erkennen lassen.

Summary *(L)*.

The appearance and distribution of violaquercitrin, in flower petals of coloured races of *Viola tricolor* gave the occasion of a histochemical study which enabled to fix the following points:

1. Violaquercitrin is exclusively present in petals of yellow or ivory coloured flowers, and is dissolved in the cellular liquid. It is absent in the white spots of petals, as well as in the flower elements coloured in reddish or intensive dark blue by the anthocyane.

2. In the petals it is exclusively located even in the epithelial cells of the upper papillose. This was demonstrated firstly by the immediate apparition of cristallised violaquercitrin in flower infiltrates, and also by comparison with epithelium of petals isolated on the upper and on the reverse side and with the spongy penrenchyme.

3. In the absence of any preliminary special treatment, violaquercitrin precipitates in infiltrates of flower petals around 18° C after 12 to 24 hours. It forms cristalline aggregates, more ore less dendritic developed, already visible to the naked eye, and constituted of fine microscopical needles.

4. Violaquercitrin cristallises always only during or very little after the cell dies. It occurs as well if the petal is altered by application of high or low temperature as if by toxic substances like strong acids for instance.

5. The chemical and cristallographic characteristics were fixed and these confirm anterior analyses as well as solubility determinations and colour reactions.

6. Beside violaquercitrin, the existence of violaxanthine was observed *in vivo*, bound to the yellow chromatophores. At the moment of death, these are disorganised, their lipoidic parts assemble in little drops dissolving violaxanthine.

7. The infiltration method of whole flowers permits to proceed to a rapid distinction of the pure white races from those faintly coloured in yellow, the latter showing cristalline formations.

By slowly heating the living flower petals, infiltrated between 60° and 70°, cristals appear already after 5 or 10 minutes—whereas otherwise they only appear after 12 to 24 hours—; the preparations obtained in this way give all microscopic informations about localisation, way and conditions of cristallisation and above all the distribution of violaquercitrin in the coloured varieties of *viola tricolor* flowers.

Macroscopic studies (except the observations of *Klein*) are the only ones existing at present, although the chemical constitution of the violaquercitrin is accurately known. The author's researches confirm most of the reactions given by *Klein* and others about violaquercitrin[7,8,9,10,11,12,13] located in microscopic preparations.

Concordance is perfect on every point except as regards the insolubility of violaquercitrin in baryum hydroxide "The flavone of *viola tricolor* is insoluble with brown yellow colour in $Ba(OH)_2$" (*Klein*[4]). On the contrary, the author found in her preparations a surprisingly easy solubility in baryum hydroxide.

The fact that this substance is precipitable with considerable speed as massive cristalline aggregates, excludes the possibility of a chemical scission as well as the existence of a scission product of violaquercitrin.

Furtherly, it is shown that ivory races also give cristals of violaquercitrin, whereas the white ones never do so. This leads to a rapid and easy check of the purity of the race.

It is remarkable that all flower parts containing anthocyan always are free from any trace of violaquercitrin. In relation to the known fact that anthocyanes (as glucosides) proceed from a sugar (*E. Overton*) it is explained that the flower elements where anthocyanes are found, can not stock violaquercitrin.

The attention is also drawn on the fact that beside violaquercitrin dissolved in the cellular liquid of the upper epithelium yellow races also contain some violaxanthine, which *Kuhn* and *Winterstein* have analysed.

This dye-stuff is bound *in vivo* to the chromatophores of the upper and inferior epiderm, whereas violaquercitrin always appears dissolved in the cellular liquid. The living chromatophores have irregular sizes and are intensively coloured in yellow.

The possibility of obtaining easily durable preparations by this technic is pointed out. The infiltrated flower petals containing abundant cristallisations are for this purpose transported into gelatine glycerine. The experiment succeeds as well with separated petals as with whole flowers, which after decolouring of the anthocyanin spots still show the colour pattern of the *viola tricolor* races. These patterns recall the macroscopic reactions of albuminoids on whole leaves, as shown by *Molisch*[16], or the starch test in an assimilating leaf.

Résumé (*L*).

L'apparition et la répartition du violaquercitrin, dans les pétales de fleurs des races bariolées de *Viola tricolor* a fait l'objet d'une étude histochimique qui a permis de fixer les points suivants:

1° Le violaquercitrin se présente exclusivement dans les pétales des fleurs de couleur jaune ou ivoire et dissous dans le liquide cellulaire. Il manque dans les plages blanches des pétales, de même que dans les éléments de fleurs colorés en rougeâtre ou en bleu foncé intense par les anthocyanes.

2° Il est localisé dans le pétale même exclusivement dans les cellules épithéliales formant les papilles supérieures, ce qui fut démontré d'une part par l'apparition immédiate de violaquercitrin cristallisé dans des infiltrats de fleurs, d'autre part à la suite de la comparaison d'épithélium de pétales isolé à la face supérieure et inférieure ou du parenchyme spongieux.

3° Sans traitement spécial préliminaire, le violaquercitrin précipited ans les infiltrats de pétales de fleurs exécutés vers 18° C., et après un temps de 12 à 24 heures, sous la forme d'agrégats cristallins dendritiques plus ou moins grands, visibles déjà à l'œil nu et constitués par quelques fines aiguilles microscopiques.

4° Le violaquercitrin cristallise déjà pendant ou bien peu de temps après la mort de la cellule, et ce aussi bien si le pétale est endommagé par température basse ou élevée, ou par des substances toxiques, telles en particulier les acides forts.

5° Les caractéristiques chimiques et cristallographiques ont été fixées, elles concordent avec des analyses chimiques déjà faites antérieurement, déterminations de solubilité et réactions colorées.

6° A côté du violaquercitrin, l'existence de violaxanthine fut observée *in vivo*, laquelle est liée aux chromatophores jaunes. Lors de la mort, ceux-ci sont désorganisés, et la partie lipoïde de leur constitution se rassemble en gouttelettes avec la violaxanthine dissoute.

7° La méthode d'infiltration de fleurs entières permet de distinguer rapidement si l'on est en présence de races blanches pures ou bien de races faiblement jaunes, qui à l'encontre des races blanches pures donnent lieu à formations cristallines.

Par chauffage lent entre 60° et 70° les infiltrats de pétales de fleurs vivantes — qui ne précipitent des cristaux qu'après 12 ou 24 heures — donnent déjà après 5 ou 10 minutes sur des fleurs entières des préparations qui permettent au point de vue microscopique de trouver tous les renseignements, aussi bien sur la localisation, sur le mode et les conditions de cristallisation et avant tout la répartition du violaquercitrin dans les variétés bariolées de fleurs de *Viola tricolor*.

Jusqu'à présent, sauf en ce qui concerne les observations de *Klein*[6] il n'existe que de sétudes macroscopiques, mais la constitution chimique de la substance est toutefois connue avec précision. A ce sujet les recherches ont confirmé la plupart des réactions du violaquercitrin données par *Klein* et d'autres auteurs[7,8,9,10,11,12,13] et localisé dans des préparations microscopiques.

Il y a concordance parfaite, sauf en ce qui concerne la démonstration de *Klein* relative à l'insolubilité du violaquercitrin dans l'hydroxyde de baryum «La flavone de *Viola tricolor* est insoluble en jaune brun dans $Ba(OH)_2$» (*Klein*[4]). Au contraire, j'ai trouvé dans mes préparations une solubilité facile, surprenante dans l'hydroxyde de baryum.

Le fait que cette substance est susceptible de précipiter très vite en gros agrégats cristallins, élimine la possibilité d'une scission chimique ainsi que celle de l'existence d'un produit de scission du violaquercitrin.

En plus des données connues à ce jour, on peut surtout démontrer que les races ivoires donnent lieu au violaquercitrin, tandis que les blanches n'en précipitent jamais. Ainsi peut on rapidement et facilement faire un contrôle de pureté de race par ce procédé.

Il est digne d'intérêt de signaler que tous les éléments renfermant des anthocyanines sont exempts de toute trace de violaquercitrin. A ce propos il est bien connu que la formation des anthocyanines (en tant que glucosides) est attribuée à un sucre (*E. Overton*[14]), d'où l'on s'explique que les éléments des pétales de fleurs chargés d'anthocyanines ne peuvent mettre en réserve du violaquercitrin.

Il est en outre à remarquer qu'en dehors du violaquercitrin dissous dans le liquide cellulaire de l'épiderme supérieur de races jaunes de *Viola* il y a encore de la violaxanthine, qui fut analysée par *Kuhn* et *Winterstein*.[15] Ce colorant est lié *in vivo* aux chromatophores de l'épiderme supérieur et inférieur par opposition au violaquercitrin qui apparaît toujours comme dissous dans le liquide cellulaire. A l'état vivant les chromatophores sont de dimensions irrégulières et colorées en jaune intense.

Il est possible d'obtenir facilement des préparations durables selon une technique donnée. Il faut à cet effet transporter les pétales de fleurs infiltrées contenant d'abondantes cristallisations dans de la gélatine glycérine. Ce procédé réussit aussi bien dans le cas de pétales séparés que de fleurs entières, lesquelles après décoloration des plages chargées d'anthocyanines montrent encore le mode de bariolage des races de *Viola tricolor*. Certaines figures rappellent les réactions d'albuminoïdes macroscopiques faites sur un feuillage tout entier, comme l'a montré *Molisch*[16] ou bien la mise en évidence de l'amidon dans une feuille assimilant.

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität Bern.

Zum Nachweis von Barbitalen und Sulfamiden.

Von

G. Beck.

Mit 12 Abbildungen.

(Eingelangt am 14. Dezember 1940.)

Für den Nachweis der Barbitale kennt man bis jetzt die Fällungen mit Thalliumacetat, Jodjodkalium, Kupferpyridinsulfat (*Zwikker*sches Reagens) und mit Berberin,[1] die aber im allgemeinen keine große Empfindlichkeit besitzen, weshalb man immer noch auf die Bestimmung physikalischer Konstanten angewiesen ist.

Es wurde versucht, ob durch Fällungen mit Kobaltiaken eine Steigerung der Nachweisbarkeit möglich sei. Die meisten Kobaltiake, wie Luteo-, Purpureo-, Praseo-, Xantho-, Croceo-, Flavo-, Carbonato- und mehrkernige Verbindungen geben keine Fällung. Nur mit Aquopentammin-, Diaquotetrammin- und Chloronitrotetramminkobaltiaken gaben die Barbitale teilweise schwerlösliche, charakteristische Niederschläge. Es wurde auch gefunden, daß Yttrium mit den Barbitalen schwerlösliche gutausgebildete Kristalle bildet. Bei allen Versuchen wurden die Kobaltiake und Yttriumnitrat in fester Form zu den verdünnten Lösungen zugegeben. Die Kristallfällungen traten überall erst nach Reiben mit einem Glasstabe ein.

Diäthylbarbitursaures Natrium gibt mit Aquopentamminkobaltiak verzerrte Oktaeder (Erfassungsgrenze 100 γ), mit Diaquotetramminkobaltiak dünne, längliche, sechsseitige Plättchen (Erfassungsgrenze 100 γ), mit Chloronitrotetramminkobaltiak Doppelpyramiden (Erfassungsgrenze 50 γ). Yttriumnitrat fällt kleine Rechtecke (Erfassungsgrenze 100 γ).

Diallylbarbitursaures Natrium gibt mit Aquopentamminkobaltiak dünne, sechsseitige Plättchen oder Rauten (Erfassungsgrenze 100 γ); ähnlich reagieren Diaquo- und Chloronitrotetramminkobaltiak (Erfassungsgrenze 100 γ).

[1] *C. van Zijp*, Pharmac. Weekbl. **73**, 764 (1936).

Yttriumnitrat fällt sechsseitige, flache Plättchen (Erfassungsgrenze 100 γ).

Phenyläthylbarbitursaures Natrium gibt mit Aquopentamminkobaltiat dünne, schiefabgeschnittene Prismen (Erfassungsgrenze 50 γ), Diaquo-

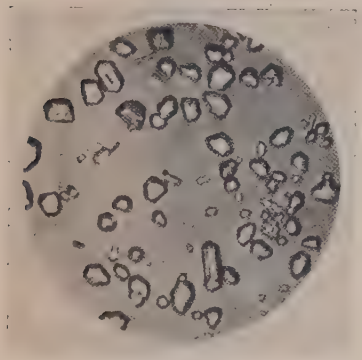


Abb. 1. Veronalnatrium mit Chloronitrotetramminkobaltichlorid.

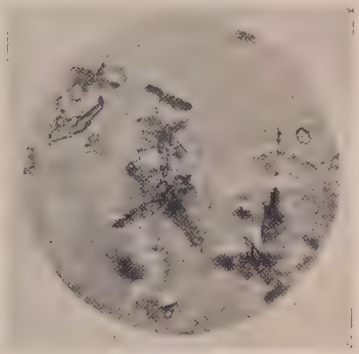


Abb. 2. Veronalnatrium mit Yttriumnitrat.

und Chloronitrotetramminkobaltiat geben rundliche, teilweise undeutlich sechseckige Plättchen (Erfassungsgrenze 100 γ), Yttriumnitrat gibt zum Teil Nadelbüschel, zum Teil kurze Prismen mit Pyramidenendigungen (Erfassungsgrenze 100 γ).

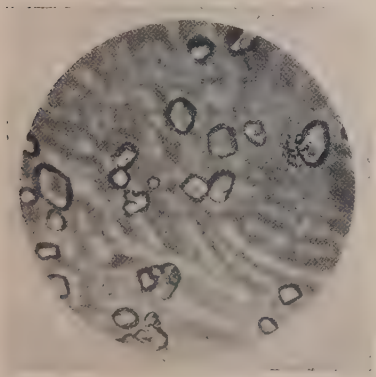


Abb. 3. Dialnatrium mit Yttriumnitrat.

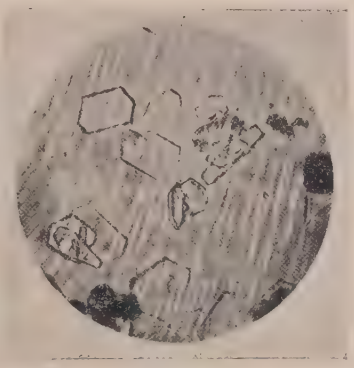


Abb. 4. Dialnatrium mit Chloronitrotetramminkobaltichlorid.

Cyclohexenyl-N-methylbarbitursaures Natrium (Evipan) gibt mit Aquopentamminkobaltiak verzwillingte oder eingekerbte Prismen (Er-

Abb. 5. Luminalnatrium mit Yttriumnitrat.

fassungsgrenze 40 γ), Diaquotetrammin fällt ähnlich (Erfassungsgrenze 100 γ), Chloronitrotetramminkobaltiat fällt charakteristische, sich nach einer Richtung hin stufenartig verjüngende Prismen (Erfassungsgrenze 200 γ), Yttriumnitrat fällt eingekerbte Prismen (Erfassungsgrenze 200 γ).

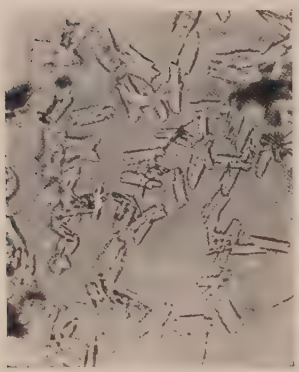


Abb. 6. Evipannatrium mit Yttriumnitrat.

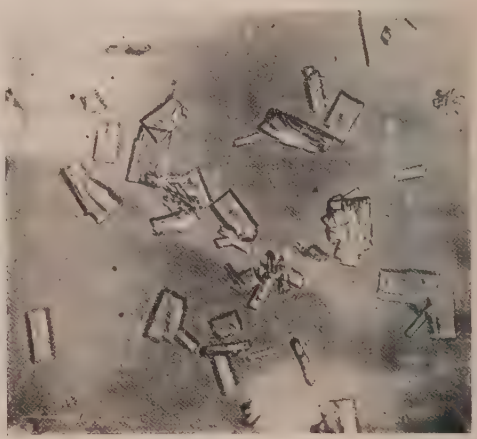


Abb. 7. Evipannatrium mit Chloronitrotetramminkobaltichlorid.

Allyl-isopropylbarbitursaures Natrium (Numal) reagiert im allgemeinen weniger empfindlich. Die Erfassungsgrenze beträgt bei den

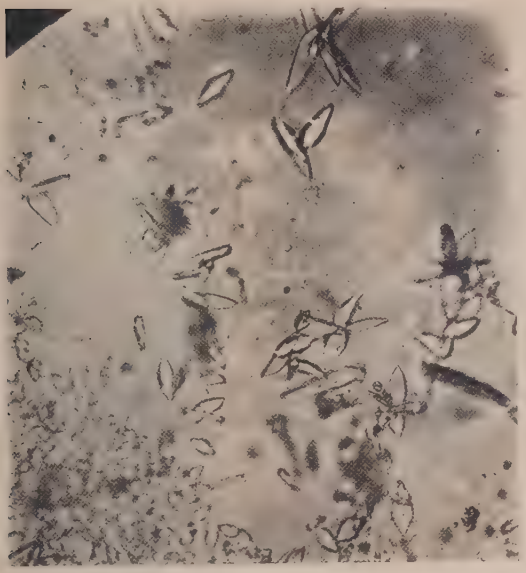


Abb. 8. Noctalnatrium mit Yttriumnitrat.

Reaktionen etwa 500 γ. Aquopentamminkobaltiat fällt Rhomben oder längere, sechsseitige Prismen, Diaquotetrammin fällt Sechsecke oder dünne Prismen, zum Teil zu Büscheln vereinigt, ähnlich verhält sich Chloronitrotetramminkobaltiat. Yttriumnitrat gibt dünne, zu Büscheln vereinigte Prismen.

β-Brom-allyl-isopropylbarbitursaures Natrium (Noctal) gibt mit Roseo-, Diaquo- und Chloronitrotetramminkobaltiat sechseckige, dünne Täfelchen (Erfassungsgrenze 100 γ), Yttriumnitrat fällt wetzsteinförmige oder rundliche Täfelchen.

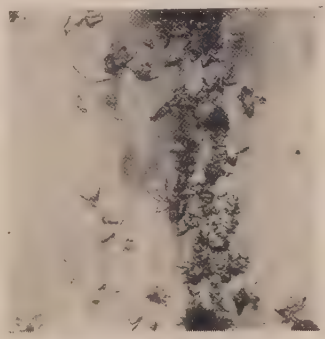


Abb. 9. Noctalnatrium mit Chloronitrotetramminkobaltichlorid.

Isobutylallylbarbitursaures Natrium (Sandoptal) gibt mit Roseochlorid zum Teil undeutliche, zum Teil sechsseitige Kristalle, Diaquo- und Chloronitrotetramminkobaltiat fällen sechsseitige Täfelchen, während Yttriumnitrat rechteckige Prismen gibt. Die Erfassungsgrenze dieser Reaktionen ist etwa 200 γ.

Äthylphenyl-N-methylbarbitursaures Natrium (Prominal) gibt mit

Roseochlorid eingeschnittene Kristalle, zum Teil auch sechsfach gekreuzte Prismen (Erfassungsgrenze 25 γ), Diaquotetramminkobaltiat fällt tiefeingeschnittene, verzwillingte, zum Teil treppenförmige Kristalle (Er-

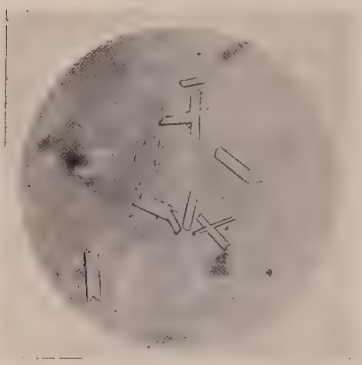


Abb. 10. Prominalnatrium mit Yttriumnitrat.

Abb. 11. Prominalnatrium mit Chloronitrotetramminkobaltichlorid.

fassungsgrenze 10 γ), Chloronitrotetramminkobaltiat Rhomben oder gekreuzte, schiefabgeschnittene Prismen (Erfassungsgrenze 20 γ), Yttriumnitrat gibt schiefabgeschnittene Prismen (Erfassungsgrenze 15 γ).

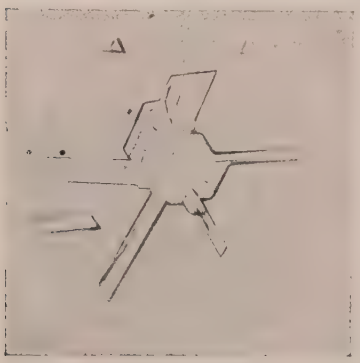


Abb. 12. Sulfanilamid mit Phosphorwolframsäure.

Cyclohexenyl-äthyl-barbitursaures Natrium (Phanodorm) gibt mit Roseochlorid unregelmäßige Polyeder, mit Diaquotetramminkobaltiat große sechsseitige Tafeln, mit Chloronitrotetramminkobaltiat einen feinkörnigen Niederschlag und mit Yttriumnitrat schlecht ausgebildete Kristalle. Die Erfassungsgrenze beträgt für diese Reaktionen 200 bis 300 γ.

Bromallyl-sek-butylbarbitursaures Natrium (Pernocton) gibt mit den Reagenzien amorphe, körnige oder kugelige Niederschläge mit einer Erfassungsgrenze von etwa 300 γ.

Sulfanilamidhydrochlorid gibt mit Phosphorwolframsäure erst ölige Tröpfchen, dann sechseckige Tafeln, aus deren Ecken oft lange Prismen herausschießen, so daß sternförmige Gebilde entstehen (Erfassungsgrenze 50 γ). Die entsprechende Molybdänverbindung ist gelb gefärbt. Borowolframsäure fällt nur ölige Tröpfchen. Natrium-trans-dipyridindioxalatochromiat fällt dünne rosafarbene, rechteckige Täfelchen.

p-Amidobenzolsulfaminopyridinhydrochlorid (Dagenan) gibt mit Phosphorwolfram- und Molybdänsäure sehr feine Niederschläge (Erfassungsgrenze 5 γ). Die einzelnen Partikelchen lassen die *Brown*sche Bewegung erkennen. Natrium-trans-dipyridindioxalatochromiat fällt aus nicht zu verdünnter Lösung rautenförmige Plättchen, Kaliummolybdäncyanid $K_4Mo(CN)_8$ fällt stark lichtbrechende, gelbe Doppelpyramiden (Erfassungsgrenze 20 γ).

p-Amidobenzolsulfamidothiazol gibt mit Phosphorwolframsäure feine Tröpfchen, die die *Brown*sche Bewegung zeigen (Erfassungsgrenze 50 γ). Kaliumwismutjodid fällt ebenfalls ölige Tröpfchen, die sich nach einiger Zeit zu federartigen Gebilden vereinigen.

Prontosil solubile, 4′-Sulfonamidophenyl-azo-7-acetylamino-1-oxynaphthalin-3,6-disulfosaures Natrium, gibt mit Kaliumwismutjodid prismatische Stäbchen, oft gekreuzt oder zu Büscheln vereinigt.

p-(γ-Phenylpropylamino)-Phenylsulfamid-α-γ-disulfosaures Natrium (Soluseptazine) gibt mit Reineckesalz feine, zu Büscheln und Kugeln vereinigte Nadeln.

Der Stiftung zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung an der bernischen Hochschule spreche ich für ihre Unterstützung meinen besten Dank aus.

Zusammenfassung.

Es wurden Kristallfällungen von einigen Barbitalen, nämlich von Veronal, Dial, Luminal, Evipan, Numal, Phanodorm, Pernocton, Sandoptal, Prominal und Noctal mit Yttriumnitrat und mit Aquopentammin-, Chloronitrotetrammin- und Diaquotetramminkobaltiaken beschrieben und ihre Empfindlichkeit bestimmt. Ebenso wurden Kristallfällungen von Sulfanilamid, Dagénan, p-Amidobenzolsulfamidothiazol, Prontosil und Soluseptazine mit Phosphorwolframsäure und anderen Alkaloidfällungsmitteln untersucht.

Summary.

The author describes some crystalline precipitations of some barbitals i. e. Veronal, Dial, Luminal, Evipan, Numal, Phanodorm, Pernocton, Sandoptal, Prominal, and Noctal with yttrium nitrate and with the aquopentammino-, chloronitrotetrammino- and diaquotetramminocobaltiates. The sensitivities of these precipitations were determined. In the same way crystalline precipitations of sulfanilamide, "Dagénan", *p*-amidobenzenesulfamidothiazol, Prontosil, and Soluseptazine with phosphotungstic acid and other precipitants of alkaloids were investigated.

Résumé *(W)*.

L'auteur décrit des précipitations cristallines de quelques barbituriques (notamment Veronal, Dial, Luminal, Evipan, Numal, Phanodorme, Pernocton,

Sandoptal, Prominal et Noctal), avec le nitrate d'yttrium et les complexes de cobalt: sel de cobalt-III-aquo-pentammine, sel de cobalt-III-chloronitro-tétrammine et sel de cobalt-III-diaquo-tétrammine; il détermine également la sensibilité de ces réactions. Il a entrepris aussi des précipitations cristallines de sulfanilamide, de Dagénan, de *p*-amidobenzolsulfamidothiazol (Cibazol), de Prontosil et de Soluseptazine avec l'acide phosphotungstique et d'autres moyens de précipitation d'alcaloïdes.

Die Reaktion der Ferrisalze mit der Isonitroso-thioglykolsäure.

XVI. Systematischer Ausbau der Atomgruppen in der analytischen Chemie.[1]

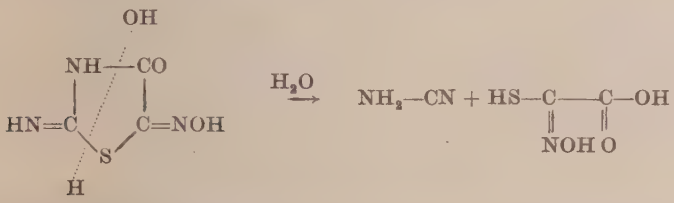
(Experimentell ausgeführt von *B. Mareth*.)

Von

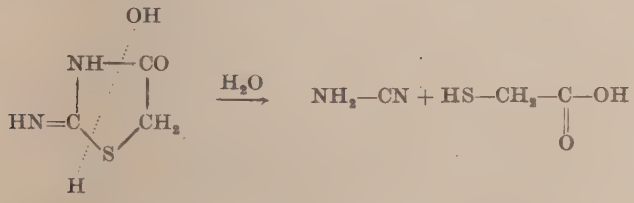
J. V. Dubský, Brünn.

(Eingelangt am 20. Dezember 1940.)

Die folgende Reaktion wurde im Jahre 1880 von *R. Maly* und *R. Andreasch* bei der Zersetzung des Isonitroso-pseudo-thiohydantoins mit Bariumhydroxyd in der Siedehitze entdeckt.[2]



R. Andreasch hatte schon ein Jahr zuvor das Pseudo-thiohydantoin mit Bariumhydroxyd zerlegt und die entstehende Thioglykolsäure näher charakterisiert.[3]

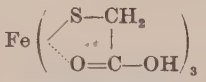


[1] XVI. Mitteilung: Chem. Listy **34**, 307 (1940).

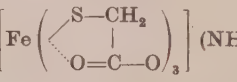
[2] *R. Maly* und *R. Andreasch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **13**, 601 (1880); Monatsh. **1**, 163 (1880).

[3] *R. Andreasch*, Ber. dtsch. chem. Ges. **12**, 1385, 1391 (1879).

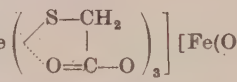
Beschrieben wurden zwei Bariumsalze $(HS-CH_2-CO_2)_2Ba$ und $S{<}\begin{matrix}CH_2\\ |\\ C{=}O\end{matrix}{>}Ba$, ein Quecksilbersalz $(HS-CH_2-CO_2)_2Hg$ und gleichzeitig wird die empfindliche Reaktion der Ferrisalze erwähnt. Die purpurrote Färbung wird der Bildung eines Ferriammoniumsalzes zugeschrieben. Bei Abwesenheit von Ammoniak wird eine labile indigoblaue Färbung wahrgenommen, verursacht durch die Bildung des inneren komplexen Ferrithioglykolats.



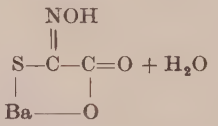
Ferrosalze geben keine farbige Reaktion.[1] Das Ferriammoniumsalz können wir folgendermaßen formulieren:



denn mit überschüssigem Ferrichlorid erhält man das unlösliche ockerbraune Ferrisalz:



Auch bei der Isonitroso-thioglykolsäure isolierten *R. Maly* und *R. Andreasch* ein weißes Bariumsalz (gefunden 50,21% Ba, 5,55% N, 11,0% S, 8,23% C, 1,25% H):



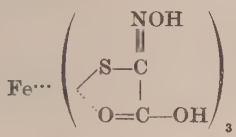
Ferner wurden erwähnt, aber nicht analysiert: das Bleisalz (voluminöser gelblichweißer Niederschlag), das Silbersalz (gelbe Flocken, die sich am Licht rötlich verfärben) und das dunkelviolette Ferrisalz, das sich mit einem Tropfen Salzsäure blau färbt.

Die Empfindlichkeit der Reaktion des Ferrichlorids wurde mit dem Bariumsalz geprüft (die dunkelviolette Färbung wird beim vorsichtigen Ansäuern rein blau und verschwindet beim längeren Stehen, sofort jedoch in der Siedehitze). Starke Säuren, Stannochlorid entfärben schnell bzw. sofort. Ammoniak soll Ferrihydroxyd ausfällen und beim Ansäuern beobachtet man wieder die Verfärbung, aber deutlich schwächer. 1 ccm der Lösung von 0,025 mg des Bariumsalzes gibt mit Ferrichlorid noch eine erkennbare blaue Färbung, die sich in Äther nicht löst.

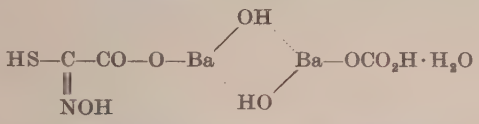
---

[1] *J. V. Dubský* und *V. Šindelář*, Mikrochim. Acta (Wien) **3**, 258 (1938).

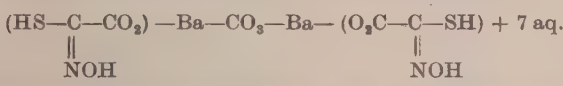
In Analogie zur früheren Erklärung der blauen Reaktion der Ferrisalze mit der Thioglykolsäure wäre theoretisch die folgende Konstitution der Ferrisalze nicht ausgeschlossen:



Es gelang uns, das Isonitroso-pseudo-thiohydantoin mit Bariumhydroxyd in ein gelblichweißes, basisches Bariumsalz überzuführen, das beim Trocknen an der Luft Kohlendioxyd absorbiert:

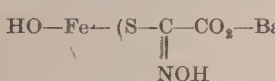


Dieses „Ol"salz wurde in das normale Salz übergeführt:



Die freie Isonitroso-thioglykolsäure gibt mit Ferrichlorid ein zur Analyse ungeeignetes dunkelviolettes Reaktionsprodukt.

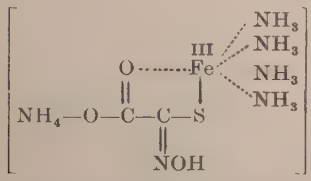
Das basische Bariumsalz reagiert mit Ferrichlorid unter Bildung eines dunkelblauen Pulvers, das mit Alkohol ausgefällt werden kann. Die Analyse entspricht der Bildung eines basischen Ferri-bariumsalzes (I)



I

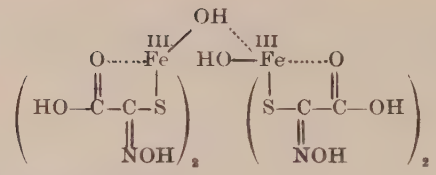
Erfassungsgrenze $3\,\gamma$ Fe(III) bei der Grenzkonzentration 1 : 7333000.

Beim Zerlegen des Isonitroso-pseudo-thiohydantoins mit konz. Ammoniak und bei geeignetem Ausfällen des Ferrisalzes mit Alkohol wurde das Ammoniakat eines basischen Ferrisalzes isoliert (II):



II

Beim Zerlegen mit Kaliumhydroxyd wurde die Bildung eines basischen rotblauen Ferrisalzes festgestellt:



· 4 aq. III

[als Diolsalz formuliert (III)].

Versuchsteil.

1. Basisches Bariumsalz der Isonitroso-thioglykolsäure.

5 g des Isonitroso-pseudo-thiohydantoins wurden in einer Reibschale mit 100 ccm Wasser übergossen, sodann wurden unter stetem Vermischen allmählich 30 g krist. Bariumhydroxyd, fein verrieben, eingetragen. Das Gemisch wurde gut verrieben, durchgeschüttelt, in einen Rundkolben mit 100 ccm Wasser gefüllt und über direkter Flamme unter stetem Schütteln erwärmt. Nach 12 Minuten anhaltendem Kochen wurde festgestellt, daß das Isonitroso-pseudo-thiohydantoin völlig zerlegt war (1 ccm der Probe gab mit Essigsäure keine Rotfärbung). Der Kolben wurde unter stetem Mischen 10 Minuten unter fließendem Wasser gekühlt und 15 Minuten stehen gelassen. Das hellgelbe Produkt wurde abgesaugt, viermal mit 20 ccm filtriertem Barytwasser gewaschen und zur Reinigung in eiskalter, verdünnter Salzsäure gelöst, filtriert und nochmals mit überschüssigem, frischem Barytwasser ausgefällt. Das gelbweiße Präparat wurde 30 Minuten auf einem porösen Tonteller und alsdann im Exsiccator getrocknet.

Gefunden: 54,30% Ba, 2,98% N, 4,88% H_2O.

Berechnet für $C_3H_5NSO_8Ba_2 \cdot H_2O$: 54,10% Ba, 2,75% N, 7,09% H_2O; Ba : N = 1,85 : 1.

2. Normales Bariumsalz der Isonitroso-thioglykolsäure.

3 g des basischen Bariumsalzes wurden in das eisgekühlte Gemisch von 20 ccm Wasser und 2 ccm konz. Salzsäure eingetragen. Die nunmehr kohlensäurefreie Lösung wurde filtriert, 10 Minuten in Eis gekühlt und sodann allmählich 7 ccm Ammoniak eingetragen (schon bei Zugabe von 0,5 ccm Ammoniak bildet sich ein gelber Niederschlag). Alsdann wurde wieder vorsichtig unter steter Eiskühlung angesäuert und einige Tage stehen gelassen. Am Boden war ein weißlichgelber Niederschlag und darüber eine gelbgrüne Lösung zu beobachten. Der Niederschlag wurde abgesaugt und auf einer porösen Tonplatte getrocknet. Das lufttrockene Salz ist ein grauweißes, in Wasser schwer lösliches Pulver.

Gefunden: 39,02% Ba, 4,83% N, 12,11% H_2O (bei 150° 8 Stunden getrocknet).

Berechnet für $C_5H_4N_2S_2O_9Ba_2 \cdot 7$ aq.: 39,32% Ba, 4,01% N, 15,47% H_2O: Ba : N = 1 : 1.

3. Ferrisalze der Isonitroso-thioglykolsäure.

I.

2 g des Bariumsalzes wurden in einer Reibschale fein verrieben und vorsichtig tropfenweise mit $^1/_{10}$ n-Lösung der angesäuerten Lösung des Ferrichlorids versetzt, bis das Bariumsalz sich auflöste. Die anfangs schwarzblaue, später violette Lösung wurde filtriert und mit Alkohol ausgefällt. Der überaus feine Niederschlag wurde auf ein gehärtetes Filter filtriert und bei 10° auf einem Tonteller getrocknet. Das mikrokristalline Pulver ist dunkelblau, leicht löslich in Wasser, jedoch in Alkohol, Aceton und Äther unlöslich. Die wäßrige Lösung ist auch in der Siedehitze stabil.

Gefunden: 27,81% Ba, 6,65% Fe, 3,14% N, 8,35% Cl, 18,97% H_2O.

Berechnet für $C_4H_3N_2S_2O_7Cl_2Ba_2Fe \cdot 18$ aq.: 28,00% Ba, 5,69% Fe, 2,85% N, 7,22% Cl, 29,38% H_2O: N : Ba : Cl : Fe = 2 : 2 : 2 : 1.

II.

2,17 g des Isonitroso-pseudo-thiohydantoins wurden mit 20 ccm konz. Ammoniak übergossen und die gelbliche Emulsion erwärmt. 2 Minuten im Sieden erhalten, die sattrote Lösung sofort im Eiswasser gekühlt und sodann mit Salzsäure neutralisiert (bei 4°). Sobald die Acidität zur Blaufärbung mit Ferrichlorid erreicht wurde, wurde eine Lösung von 1,35 g krist. Ferrichlorid in 4 ccm Wasser hinzugefügt. Es bildete sich ein schwarzer Niederschlag, der sich beim Vermischen auflöste. Nach Zugabe von 500 ccm Alkohol wurde mit konz. Ammoniak ausgefällt, der dunkelblaue unreine Niederschlag abfiltriert (die Verunreinigung bilden weiße Salmiakkriställchen), vorsichtig mit Wasser, in dem er etwas löslich ist, und alsdann mit Alkohol gewaschen und 20 Minuten bei 60° getrocknet: Zersetzungspunkt bei 240° (vorheriges Sintern bei 190° C).

Gefunden: 15,18% Fe, 7,77% S, 23,02% N, 11,97% H_2O.

Berechnet für $C_2H_{19}N_6SO_5Fe \cdot 4$ aq.: 15,21% Fe, 8,73% S, 22,89% N, 19,63% H_2O; Fe : N : S = 1 : 6 : 1.

III.

1,08 g des Isonitroso-pseudo-thiohydantoins wurden mit einer Lösung von 1,28 g Kalilauge in 5 ccm Wasser 10 Minuten im Sieden erhalten, mit Eis gekühlt und mit einer Lösung von 0,68 g krist. Ferrichlorid in 3 ccm Wasser ausgefällt. Der schwarze Niederschlag läuft durchs Filter; deshalb wurde nochmals mit Alkohol ausgefällt, filtriert, mit Alkohol gewaschen und auf Ton getrocknet. Das Pulver wurde zur Entfernung

von Kaliumchlorid vorsichtig mit 5 ccm Wasser übergossen und gewaschen.

Gefunden: 16,31% Fe, 7,92% N, 8,76% H_2O.

Berechnet für $C_4H_5N_2S_2O_7Fe \cdot 2$ aq.: 16,04% Fe, 8,05% N, 10,11 H_2O; Fe : N = 1 : 2.

Zusammenfassung.

Die Farbreaktion der Ferrisalze mit der Isonitroso-thioglykolsäure wurde durch die Isolierung dreier basischer innerer Komplexsalze mit 1 bzw. 2 Mol der Säure aufgeklärt (I, II, III). Das Eisen bindet mit der Hauptvalenz das Schwefelatom, mit der Nebenvalenz den Sauerstoff der Carbonylgruppe. Erfassungsgrenze der blauen Färbung 3 γ Eisen bei der Grenzkonzentration 1 : 7333000.

Summary.

The colour reaction of the ferric salts with the isonitrosothioglycolic acid was enlightened by the insulation of three basic inner complex salts with 1, respectively 2 moles of the acid (I, II, III). The iron is fixed by the principal valency to the sulphur atom, by the secondary valency to the oxygen of the carbonyl group. Limit of identification of the blue colour 3 γ Fe; concentration limit 1:7 333 000.

Résumé *(W)*.

Le réaction colorée des sels ferriques avec l'acide isonitrosothioglycolique a été expliquée en isolant trois sels complexes internes basiques, avec respectivement une ou deux molécules d'acide (I. II, III). Le fer avec valence principale, se lie à l'atome de soufre, tandis qu'avec une valence secondaire, il se lie à l'oxygène du groupe carbonyle. Limite de perceptibilité: 3 γ de fer, avec une limite de dilution: 1:7 333 000.

Zur Mikrotitration der Kieselsäure.

Von

J. Mika, Sopron.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 24. Dezember 1940.)

Die gelbe, leicht lösliche 12-Silicomolybdänsäure, die man bekanntlich zur colorimetrischen Bestimmung des Siliciums verwendet, bildet mit vielen organischen Basen usw. unlösliche Verbindungen.[1] Man hat einige dieser Fällungen zur gravimetrischen Mikrobestimmung der Kieselsäure benützt.[2] Man kann aber diese auch in Lauge oder Säure lösen und das Silicium neutralisationsanalytisch, bzw. redoximetrisch bestimmen.[3] Bei dem ersten Verfahren wird die Kieselsäure aus der zum Lösen des Niederschlages verbrauchten Laugenmenge berechnet, bei dem letzteren wird in saurer Lösung das Molybdän reduziert und hiernach oxydimetrisch bestimmt.

Die große praktische Bedeutung, die man einer verläßlichen maßanalytischen Kieselsäurebestimmung beimessen kann, veranlaßte den Verfasser, die erwähnten Arbeitsmöglichkeiten nachzuprüfen und eine hinreichend genaue Methode auszuarbeiten.

---

[1] *Gmelins* Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst. Nr. 53, S. 342.

[2] *E. J. King* und *J. L. Watson*, Mikrochem. **20**, 49 (1936), untersuchten die Fällungen der Silicomolybdänsäure mit Pyramidon, Pyridin, Chinolin, Coniin, Chinin, Strychnin und Brucin, fanden aber nur die erstgenannte zu einer quantitativen Bestimmung geeignet.

[3] *Sansei Kitajima*, Bull. chem. Soc. Japan **10**, 341 (1935), benützt die Ammoniumsilicomolybdatfällung zur neutralisationsanalytischen Bestimmung der Kieselsäure. — *M. I. Wolynetz* und *S. S. Bernstein*, Sawodskaja Laboratorija **5**, 1071 (1936) (durch Chem. Zbl. **1937 I**, 1760), gründen eine bromatometrische Bestimmung auf den Niederschlag mit Oxychinolin. — *A. K. Babko*, Chimitscheski Shurnal. Sser. B. Shurnal prikladnoi Chimii **10**, 374 (1937) (durch Chem. Zbl. **1937 II**, 1857), beschreibt sowohl eine oxydimetrische wie eine neutralisationsanalytische Methode, bei welchen vom Pyridinsilicomolybdatniederschlag Gebrauch gemacht wird. Vgl. auch *A. K. Babko*, Sawodskaja Laboratorija **7**, 1121 (1938) (durch Chem. Zbl. **1939 I**, 3228).

Berücksichtigt man die Schwierigkeiten, mit denen man bei der Reduktion und der nachherigen Titration des Molybdäns wegen der leichten Oxydierbarkeit der dreiwertigen Stufe durch die Luft rechnen muß, so erscheint es ausgesprochen zweckmäßiger, die Menge der Silicomolybdänsäurefällung neutralisationsanalytisch zu bestimmen. Schwieriger ist die Entscheidung bei der Wahl des Reagens, mit dem die Fällung hervorgerufen wird. Nach einigen Vorversuchen, bei denen Pyramidon, Pyridin- und Ammoniumsalze als Fällungsreagenzien berücksichtigt wurden, fiel der Entscheid zuerst zugunsten des Pyridinsalzes aus. Da diese Methode vollkommen befriedigende Resultate lieferte bzw. es gelang, die Schwierigkeiten einfach zu überwinden, erschien es nachher überflüssig, auch die übrigen Fällungsmittel eingehend zu untersuchen.

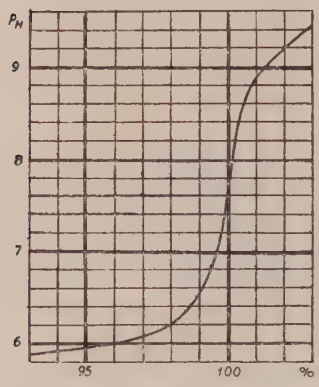


Abb. 1.

Das Pyridinsilicomolybdat bildet einen gelben, fein kristallenen Niederschlag. Die Fällung wird am zweckmäßigsten derart hervorgerufen, daß man eine verdünnte Lösung von Kieselsäure mit salpetersaurer Ammoniummolybdatlösung versetzt, die Probe dann solange auf etwa 80° erwärmt, bis die Flüssigkeit intensiv gelb wird, hiernach unter Umschütteln mit einer Lösung von Pyridinsalpetersäure versetzt und schließlich abkühlt.

Beim Lösen des Niederschlages mit Lauge war zu erwarten, daß die vollkommene Zersetzung des Salzes nach der Gleichung

$$(C_5H_6N)_4H_4[Si(Mo_2O_7)_6] +$$
$$+ 24\ OH \rightarrow 4\ C_5H_5N + H_2SiO_3 + 12\ MoO_4'' + 15\ H_2O$$

erfolgt,[1] daß also 1 Si mit 24 OH' äquivalent ist. Die Versuche bestätigten diese Annahme vollkommen, zeigten aber auch, daß der Vorgang selbst komplizierter verläuft.

Löst man nämlich das Pyridinsalz unter gelinder Erwärmung in möglichst wenig Lauge auf, so entsteht eine farblose Lösung mit einem p_H-Wert von etwa 6. Die potentiometrische Titration solcher Proben mit Lauge ergibt Titrationskurven von Art der in Abb. 1 dargestellten. Der Wendepunkt dieser Kurven befindet sich etwa bei $p_H = 7{,}7$. Wie aus den weiter unten mitgeteilten Beleganalysen (s. Tabelle V) deutlich hervorgeht, entspricht dieser Punkt der vollständigen Zersetzung des Silicomolybdats im Sinne der obigen Reaktionsgleichung. Man hat

[1] Vgl. *L. Malaprade*, Ann. Chim. (10), **11**, 183 (1929).

folglich allen Grund anzunehmen,[1] daß beim Auflösen des Pyridinsalzes zuerst Dimolybdat entsteht, und daß der Vorgang, der dann den Verlauf der in Abb. 1 dargestellten Titrationskurve bedingt,

$$(Mo_3O_{11})'''' + 2\ OH' \rightleftarrows 3\ MoO_4'' + H_2O$$

ist.

Die beschriebenen Tatsachen besitzen die praktische Bedeutung, daß man die Menge des Niederschlages durch direkte Titration mit Lauge, also ohne Rücktitration mit Säure, bestimmen kann. Man vermeidet dabei nicht nur die allgemeinen Nachteile der Restmethoden, sondern auch jene Unregelmäßigkeiten, die in diesem Falle bei der Rücktitration auftreten. Diese Unregelmäßigkeiten sind aus den in den Tabellen I bis III mitgeteilten wichtigsten Versuchsdaten einiger potentiometrischer Titrationen deutlich erkennbar.

Tabelle I. Potentiometrische Titration einer Lösung von Silicomolybdatniederschlag mit $^1/_{10}$n-NaOH, bzw. *sofortige* Rücktitration mit $^1/_{10}$n-HCl.

Unmittelbare Titration					Rücktitration						
Zugesetzt $^1/_{10}$n-NaOH ml	Kompensiert nach Minuten $^1/_2$ Ω	3 Ω	$\Delta_1\Omega$	$\Delta_2\Omega$	Zugesetzt $^1/_{10}$n-HCl ml	Kompensiert nach Minuten $^1/_2$ Ω	3 Ω	6 Ω	9 Ω	$\Delta_1\Omega$	$\Delta_2\Omega$
0,00	1350	1350	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,00	1430	1430	—	—	1,50	1460	1460	—	—	—	—
3,50	1500	1500	—	—	1,00	1500	1500	—	—	—	—
3,80	1700	1700	70	—	0,70	1630	1630	—	—	50	—
3,85	1770	1770	130	—	0,65	1685	1680	—	—	70	—
3,90	1900	1900	**190**	60	0,60	1750	1750	—	—	110	—
3,95	2110	2090	150	40	0,55	1810	1830	1850	1860	110	—
4,00	2230	2240	70	—	0,50	1960	1970	—	—	**195**	85
4,05	2310	2310	55	—	0,45	2160	2165	—	—	100	95
4,10	2360	2365		—	0,40	2270	2265	—	—		—
4,25	2450	2455	—	—	0,25	2430	2420	—	—	—	—
4,50	2555	2550	—	—	0,00	2550	—	—	—	—	—

$\ddot{A} = 3{,}90 + 0{,}05 \cdot \frac{60}{40 + 60} = 3{,}93$ ml

$\ddot{A} = 4{,}00 + 0{,}05 \cdot \frac{85}{85 + 95} = 4{,}02$ ml[2]

Indikation mit Glaselektrode, Triodometer als Nullinstrument. 50,00 ml $^1/_{10}$ n-NaOH = 50,05 ml $^1/_{10}$ n-HCl. Glaselektrode mit Zitronensäure-Di-

[1] Vgl. *Gmelins* Handbuch der anorganischen Chemie. 8. Aufl., Syst. Nr. 53. S. 120.

[2] Berechnet mit Hilfe der von *F. L. Hahn* und *G. Weiler*, Z. analyt. Chem. **69**, 417 (1926), beschriebenen Methode.

natriumphosphat-Puffer[1] geeicht: Den Wasserstoffexponenten von 7,0 und 8,0 entsprachen Kompensatorablesungen von 1760 Ω bzw. 2100 Ω. 1,018 V = = 5615 Ω. Herstellung des Niederschlages: 2 ml $^1/_{30}$ m-Na_2SiO_3 + 25 ml H_2O + 5 ml 15%ige salpetersaure $(NH_4)_2MoO_4$-Lösung werden 5 Minuten lang auf 80° erwärmt, mit 5 ml 10%iger $(C_5H_5N)HNO_3$ versetzt und dann rasch abgekühlt. Der entstandene Niederschlag wurde mit 1% $(C_5H_5N)HNO_3$ versetzter, gesättigter KCl-Lösung mehrmals dekantiert bzw. zentrifugiert und hiernach unter Erwärmen in 16 ml $^1/_{10}$ n-NaOH gelöst.

Tabelle II. Potentiometrische Titration einer Lösung von Silicomolybdatniederschlag mit $^1/_{10}$ n-NaOH, bzw. Rücktitration mit $^1/_{10}$ n-HCl nach $1^3/_4$ Stunden.
Versuchsverhältnisse wie bei Tabelle I.

Unmittelbare Titration					Rücktitration							
Zugesetzt $^1/_{10}$ n-NaOH ml	Kompensiert nach Minuten $^1/_2$ Ω	3 Ω	$\Delta_1\Omega$	$\Delta_2\Omega$	Zugesetzt $^1/_{10}$ n-HCl ml	Kompensiert nach Minuten $^1/_2$ Ω	3 Ω	6 Ω	9 Ω	12 Ω	$\Delta_1\Omega$	$\Delta_2\Omega$
0,00	1340	1340	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,00	1400	1400	—	—	2,50	1440	1440	—	—	—	—	—
3,50	1475	1475	—	—	2,00	1470	1470	—	—	—	—	—
3,80	1740	1740	75	—	1,60	1540	1540	—	—	—	—	—
3,85	1820	1815	115	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3,90	1940	1930	140	25	1,50	1570	—	—	1590	—	—	—
3,95	2070	2070	110	30	—	—	—	—	—	—	—	—
4,00	2180	2180	70	—	1,40	1650	1650	—	—	—	60	—
4,05	2250	2250	40	—	1,35	1710	1710	—	—	—	90	—
4,10	2290	2290		—	1,30	1740	1770	—	1790	1800	50	100
—	—	—	—	—	1,25	1840	1850	—	—	—	150	80
4,20	2360	2360	—	—	1,20	1890	1930	1970	2000	2000	70	—
—	—	—	—	—	1,15	1990	2020	—	2060	2070	50	—
4,30	2410	2420	—	—	1,10	2120	2120	—	—	—	—	—
4,40	2460	2460	—	—	1,00	2255	2260	—	—	—	—	—
4,90	2610	2620	—	—	0,50	2490	2490	—	—	—	—	—
5,40	2760	2760	—	—	0,00	2640	2650	—	—	—	—	—

$$Ä = 3{,}90 + 0{,}05 \cdot \frac{25}{25 + 30} = 3{,}92 \text{ ml}$$

$$Ä = 4{,}15 + 0{,}05 \cdot \frac{100}{100 + 80} = 4{,}18 \text{ ml}$$

Aus den in Tabelle I und II zusammengefaßten Versuchsergebnissen geht deutlich hervor, daß, je nachdem der Äquivalenzpunkt durch unmittelbare Titration oder durch Rücktitration bestimmt wird, im Laugenverbrauch ein Unterschied auftritt. Diese Differenz ist nicht einmal stets gleich groß. Sie ist anscheinend von jener Wartezeit abhängig, nach deren Ablauf der Laugenüberschuß zurücktitriert wird.

[1] *McIlvaine*, J. biol. Chemistry **49**, 183 (1921).

Tabelle III. Potentiometrische Rücktitratiion der zum Lösen eines Silicomolybdatniederschlages im Überchuß angewandten Lauge mit $^1/_{10}$ n-HCl.

Zugesetzt $^1/_{10}$ n-HCl ml	Kompensiert nach Minuten						$\Delta_1 \Omega$
	$^1/_2$ Ω	3 Ω	6 Ω	9 Ω	12 Ω	15 Ω	
0,00	2670	—	2670	—	—	—	—
0,25	2500	2500	—	—	—	—	—
0,50	2330	2340	—	—	—	—	— 10
0,55	2270	2290	2320	2330	—	—	0
0,60	2260	2285	2305	2320	2330	—	— 20
0,65	—	—	—	—	—	—	+ 10
0,70	2230	2270	2300	2310	—	—	— 70
0,75	2220	—	2285	2310	2320	—	+ 55
0,80	2240	2250	—	—	—	—	— 65
0,85	2130	2190	2240	2275	2295	2305	+ 50
0,90	2200	2240	2260	2290	2250	2240	— 20
0,95	2120	2135	2240	2290	2290	—	— 35
1,00	2150	2200	2225	2260	2280	2270	— 20
1,05	2140	2180	2225	2235	—	—	— 45
1,10	2060	2150	2170	2210	2215	—	— 80
1,15	2030	2095	2160	2170	—	—	— 130
1,20	1970	2020	2080	2090	—	—	— 120
1,25	1880	1950	1960	—	—	—	— 95
1,30	1820	1840	1840	—	—	—	— 55
1,35	1740	1745	—	—	—	—	—
1,40	1685	1690	—	—	—	—	—
1,60	1685	1690	—	—	—	—	—
2,00	1520	1530	—	—	—	—	—

Die auf die vorher beschriebene Weise hergestellte Fällung wurde unter Erwärmen in $^1/_{10}$ n-NaOH gelöst und die gegen Phenolphthalein deutlich basisch reagierende Probe nach Abkühlen sofort titriert. Die Titrationsverhältnisse waren die gleichen wie bei Tabelle I, nur entspricht 1,018 V eine Potentiometerstellung von 5745 Ω.

Bei Rücktitrationen muß man ferner auch mit der unerwünschten Erscheinung rechnen, daß sich die Wasserstoffionenkonzentration in der Nähe des Äquivalenzpunktes mit der Zeit ändert. Diese Störung ist manchmal nur geringfügig (s. Tabelle I), oft hat sie aber auch bei anscheinend völlig identischen Versuchsverhältnissen eine ganz abnormale Titrationskurve zur Folge, wie dies die Tabelle III beweist. Die Änderung der Wasserstoffionenkonzentration erfolgt dabei im allgemeinen auf solche Weise, daß die Probe allmählich basischer wird, ist aber interessanterweise ein Titrationszustand, bei welchem dieser Vorgang nach einigen Minuten sich umkehrt und die Lösung mit der Zeit wieder saurer wird. Die zeitliche Änderung der Wasserstoffionenkonzentration be-

gannt etwa bei einem Titrierexponenten von $p_H = 8{,}2$ (bei kleinen Störungen sogar bei einem niedrigeren p_H-Wert) und wird stets beendet, wenn die Probe im Laufe der Titration eine Säurestufe von $p_H = 7$ erreicht.

Man kann die obigen Beobachtungen nur in solcher Weise erklären, daß die Rücktitration des Laugenüberschusses neben den Molybdat-Ionen unter gewissen, aber noch nicht bekannten Umständen nicht nach der einfachen Neutralisationsgleichung verläuft. Merkwürdig ist dabei, daß man in der Literatur[1] keine Erwähnung findet, daß das Molybdatsystem bei etwa $p_H = 8$ eine Umwandlung erleidet.

Es läßt sich auf Grund der in Tabelle I und II zusammengestellten Messungen berechnen, daß der Äquivalenzpunkt bei unmittelbarer Titration des Molybdatniederschlages bei einem Wasserstoffionenexponenten von 7,74 bzw. 7,69 liegt. Andere, hier wegen Raumersparnis nicht näher beschriebene analoge Titrationen ergaben die Werte: 7,82, 7,61, 7,79. Will man keine Indikationskorrektur anwenden, muß man folglich Sorge tragen, daß der Titrierexponent einen Wert von 7,7 besitzt. Man hat also eine Phenolrotindikation zu benützen.

Die potentiometrischen Titrationen geben auch über die zu erwartende Indikationsschärfe einen Aufschluß. Aus den Tabellen I und II geht hervor, daß ein Maßlösungsschritt von 0,05 ml $^1/_{10}$ n-Lauge im Äquivalenzpunkt eine p_H-Änderung von 0,55 bzw. 0,41 hervorruft. Nimmt man an, daß die Genauigkeit, mit der man bei Farbindikation einen bestimmten Wasserstoffexponenten treffen kann, etwa 0,1 p_H-Einheit beträgt, berücksichtigt man ferner, daß der gesamte Verbrauch an Maßflüssigkeit etwa 20 ml war, so läßt sich einfach berechnen, daß man eine Indikationsgenauigkeit von 0,05% erwarten kann. Eine solche Indikationsschärfe reicht bekanntlich auch zu exakten Bestimmungen aus.

Man kann natürlich diese hohe Indikationsgenauigkeit nur in dem Falle wirklich verwerten, wenn man dafür sorgt, daß nicht nur die Fällung des Pyridinsilicomolybdats quantitativ erfolgt, sondern daß auch die nachherige Behandlung des Niederschlages ohne Verlust erfolgt.

Es ging schon aus den Vorversuchen hervor, daß die Löslichkeit des Niederschlages mit der Säurekonzentration und mit der Temperatur stark zunimmt. Man kann z. B. den Niederschlag völlig umkristallisieren, wenn man die Lösung, aus der er gefällt worden ist, zum Sieden erhitzt und aufs neue abkühlt. Eine vollständige Fällung läßt sich ferner nicht erwarten, wenn die Konzentration der Säure den Wert von 0,5 n übertrifft.

---

[1] S. *Gmelin*, a. a. O.

Tabelle IV. Löslichkeit des Pyridinsilicomolybdats in verschiedenen Waschflüssigkeiten bei Zimmertemperatur.

Lösungsmittel	10 ml enthalten mg	%	Bemerkung
Wasser	12,6 12,6 11,6	0,123	vollkommen klare gelbliche Lösung
$^1/_{100}$ n-HCl	10,5 10,1	0,103	schwach trübe gelbliche Lösung
1%ige C_5H_5N-Lösung	8,3 8,2	0,083	trübe farblose Flüssigkeit
96%iger Alkohol	5,2 5,7	0,055	aus der trüben farblosen Flüssigkeit fällt nach längerem Stehen ein weißer Niederschlag aus; die klare Lösung ist darnach 0,044%ig an festem Rückstand
1%ige, mit NaOH gegen Methylrot neutralisierte Lösung von $(C_5H_5N)HNO_3$[1]	0,24 0,20 0,28	0,0024	klare schwach gelbliche Lösung
1%ige $(C_5H_5N)HNO_3$-Lösung[1]	0,09 0,12 0,11	0,0010	klare schwach gelbliche Lösung

Der nach der in Tabelle I mitgeteilten Vorschrift frisch gefällte und mit 1%iger $(C_5H_5N)HNO_3$-Lösung mehrmals dekantierte bzw. zentrifugierte Niederschlag wurde nach gründlichem Auswaschen mit der betreffenden Flüssigkeit etwa 1 Stunde lang mit den einzelnen Waschflüssigkeiten geschüttelt. 10 ml der durch ein gehärtetes Filter filtrierten gesättigten Lösung wurden in einem gewogenen Gläschen eingedampft; der Rückstand wurde bei 100° bis zum konstanten Gewichte getrocknet und gewogen. Ein Gefäß, in dem eine gleiche Menge reines Lösungsmittel in übereinstimmender Weise behandelt wurde, diente dabei als Gegengewicht.

Die Löslichkeit des frisch gefällten Pyridinsilicomolybdats in einigen für das Auswaschen dieses Niederschlages in Betracht kommenden Flüssigkeiten ist in Tabelle IV zusammengestellt. Es sei bemerkt, daß der Niederschlag nach längerem Stehen altert, indem seine Löslichkeit zurückgeht. (Mit solchem Niederschlag gesättigtes Wasser ist z. B. nur 0,051%ig an festem Rückstand.) Aus den zusammengestellten Versuchsergebnissen geht hervor, daß das beste Resultat mit Pyridinsalpetersäure erreicht wurde. Man kann aber den Niederschlag auch in dieser Waschflüssigkeit keinesfalls als unlöslich betrachten. Berücksichtigt man jedoch das große Molekelgewicht des Bodenkörpers, so gewinnt man die Überzeugung,

[1] Der Gehalt an Niederschlag wurde durch colorimetrische Titration bestimmt, wobei mit Niederschlag gesättigtes Wasser als Maßlösung diente.

daß der hierdurch entstandene Fehler praktisch doch vernachlässigbar ist. Es ist in der Zusammenstellung auffallend, daß die mit dem Niederschlag gesättigte Pyridinlösung im Vergleich zu der von Pyridinsalpetersäure bedeutend mehr festen Rückstand enthält. Man muß aber bemerken, daß diese Tatsache nicht geeignet ist, daraus auf Grund der Zurückdrängung der Löslichkeit auf die Zusammensetzung des Niederschlages irgendwelche Folgerungen zu ziehen. Es ist nämlich recht wahrscheinlich, daß in der „gesättigten" Pyridinlösung der größte Teil des Bodenkörpers zwar in sehr feiner Verteilung, doch nicht in gelöstem Zustande vorliegt.

Bei der praktischen Arbeit stellte es sich heraus, daß die reine 1%ige Pyridinsalpetersäurelösung zur Waschflüssigkeit ungeeignet ist. Es war nämlich vergebens, selbst das dichteste Filter zu verwenden; der erste Anteil dieser Waschflüssigkeit lief stets trüb hindurch und nach Stehen bildete sich aus ihm immer ein Bodensatz von nicht vernachlässigbarer Menge. Die nachher durchgesaugte Waschflüssigkeit sowie das ursprüngliche Filtrat waren dabei nicht nur mit freiem Auge, sondern auch nephelometrisch untersucht stets vollkommen klar. Das Altern des Niederschlages durch Stehen half gegen diesen Mangel nicht das geringste. Bei Berücksichtigung dieser Umstände lag der Gedanke nahe, die Ionenstärke der Waschflüssigkeit zu steigern. Da die Menge des Niederschlages neutralisationsanalytisch bestimmt wird, kommen natürlich zu diesem Zwecke nur Salze in Betracht, deren Lösungen neutral sind. Dies berücksichtigend, wurden die mit 1% Pyridinsalpetersäure versetzten, gesättigten bzw. halb gesättigten Lösungen von Kaliumnitrat, Kaliumchlorid, Natriumsulfat, Natriumnitrat, Natrium- bzw. Calciumchlorid als Waschflüssigkeiten erprobt. Es konnte festgestellt werden, daß der Salzzusatz entschieden vorteilhaft ist. Die Wirkung der Kalium-Ionen ist günstiger als die von Natrium- oder Calcium-Ionen. Die Anionen sind dagegen anscheinend bedeutungslos. Es ist weiters im allgemeinen um so vorteilhafter, mit je konzentrierteren Lösungen man arbeitet.

Auf Grund obiger systematischen Untersuchung empfiehlt es sich, zum Auswaschen des Niederschlages zuerst eine Lösung zu verwenden, die neben 1% Pyridinsalpetersäure 25% Kaliumchlorid enthält, und darnach mit einer solchen nachzuwaschen, die durch Neutralisation der vorher erwähnten Lösung gegen Methylrot bereitet wird. Beim Gebrauch dieser Waschflüssigkeit erscheint auch das erste Filtrat vollkommen rein, farblos und ohne *Tyndall*-Effekt. Es muß aber darauf hingewiesen werden, daß die Lösung des Problems trotzdem nicht vollkommen ist. Aus der durch das Filter gesaugten Waschflüssigkeit scheidet sich nämlich nach kurzem Stehen ein feiner farbloser Niederschlag aus. Untersucht man diesen bei einer 200fachen Vergrößerung, so sind gelbliche polysymmetrisch verwachsene Zwillingskristalle von länglicher, zweiseitig sägezähniger

Gestalt ersichtlich. Das Pyridinsilicomolybdat bildet dagegen kleine kanariengelbe, vielfach sechseckige Tafeln.

Es verursachte weiters Schwierigkeiten, daß der Niederschlag sich in der $^1/_{10}$ n-Lauge nur sehr schwer löst, wenn seine Teilchen bei der Filtration durch Saugen zusammengeballt werden. Dies zu verhindern gelingt am wenigsten, wenn man ein Filterstäbchen mit eingeschmolzener Glasfrittenplatte verwendet. Die Eigenschaften des Niederschlages machen nämlich den Gebrauch einer dichten Filterplatte (Jenaer Filterplatte G 4) notwendig. Deren Widerstand ist aber bekanntlich verhältnismäßig groß; der Niederschlag wird sehr stark an das Filter gepreßt, wodurch der Druck noch gesteigert wird, bzw. die Teilchen noch fester zusammengeballt werden. Es ist entschieden günstiger, ein kleines Filterstäbchen mit dicker, aber nicht allzu dichter faseriger Filterschicht zu benutzen und dabei zu achten, daß der Unterdruck in der Saugvorrichtung nie unter etwa 20 cm Hg zu liegen kommt. Man erreicht dies einfach, wenn man zwischen Filter und Wasserstrahlpumpe ein Dreiwegrohr schaltet, dessen freier Schenkel mit einem trockenen Jenaer Glasfiltertiegel 1 G 4 verschlossen ist. Es ist zweckmäßig, dieses T-Rohr auch mit einem Rückschlagventil zu versehen (vgl. Abb. 2). Die Filtration bzw. das Auflösen des Niederschlages wird weiters wesentlich erleichtert, wenn man die Probe mit etwas Filterbrei versetzt. Es hat sich sehr gut bewährt, die Filterschicht auch aus demselben Material zu bereiten. Es ist dabei praktisch, den Filterbrei in zwei Lagen so in den Kelch des Filterstäbchens zu stopfen, daß er diesen vollkommen ausfüllt. Beim Auflösen des Niederschlages kann man dann die äußere Schicht und damit den am Filter haftenden Niederschlag leicht entfernen und so den letzteren, um ihn leichter zu lösen, in der Lauge suspendieren. Es sei bemerkt, daß man auch unter solchen Umständen nicht vermeiden kann, die Proben auf etwa 90° zu erwärmen.

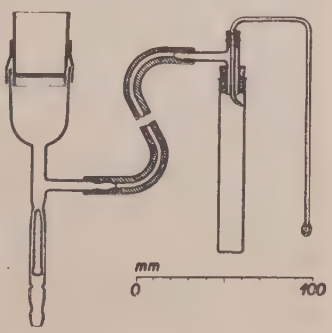


Abb. 2.

Es ist zu befürchten, daß gegebenenfalls durch dieses Erwärmen der alkalischen Lösungen in Glasgefäßen ein Fehler entsteht. Um dies zu entscheiden, wurden einerseits in sorgfältig ausgedämpften[1] und mit Chromschwefelsäure behandelten Probierröhrchen aus Jenaer Geräteglas bestimmte Mengen (etwa 2,5 ml) $^1/_{10}$ n-Lauge mit etwa 0,1 g

[1] S. z. B. *Ostwald-Luther*, Hand- und Hilfsbuch zur Ausführung physikochemischer Messungen, 4. Aufl. Leipzig 1925. S. 512.

Filtrierpapierstoff 5 Minuten lang bei einer Temperatur von 90° erwärmt, hiernach mit der in Abb. 2 dargestellten Filtrationsvorrichtung abgesaugt, das Gefäß bzw. das Filter mit Wasser gründlich ausgewaschen und das Filtrat bei einer Indikation mit Methylrot mittels $^1/_{10}$ n-Salzsäure titriert. Anderseits wurden gleiche Mengen der Lauge unmittelbar titriert, wobei darauf geachtet wurde, daß die Versuchsverhältnisse (Titrierexponent, Probenvolumen usw.) mit denen der ersteren Titrationen völlig übereinstimmten. Es wurden die folgenden Unterschiede beobachtet:

0,000, 0,000, — 0,001, + 0,001, — 0,001, + 0,001 g $^1/_{10}$ n-HCl.

Es geht aus diesen Ergebnissen deutlich hervor, daß die Befürchtung gegenstandslos ist.

Auf Grund der obigen Erfahrungen ergibt sich *die folgende Arbeitsvorschrift*: Man versetzt in einem ausgedämpften Reagensgläschen aus Jenaer Geräteglas die Probe, die bei einem Lösungsvolumen von etwa 6 ml 1 bis 1,5 mg SiO_2 enthält, mit 1 ml einer mittels eines Jenaer Filtertiegels G 4 frisch filtrierten, 15%igen, salpetersauren Ammoniummolybdatlösung in solcher Weise, daß das Reagens die freie Gefäßwandung dabei nicht benetzt. Das Probierröhrchen wird hierauf in heißes Wasser gestellt und die Lösung bei einer Temperatur von etwa 80° solange erwärmt, bis die Intensität der gelben Lösungsfarbe nicht weiter zunimmt. Dies benötigt etwa 5 Minuten. Bei richtiger Arbeit entsteht weder die kleinste Menge einer Fällung, noch sind an der Gefäßwandung weiße Flecke ersichtlich. (Wenn dies der Fall ist, so muß man damit rechnen, daß das Resultat zu hoch ausfällt.) Man versetzt weiters die Probe mit 1 ml 10%iger Pyridinsalpetersäure und rührt sie gründlich durch. Hierauf wird etwas Filterbrei (etwa 0,02 g trockene Substanz in wenig Wasser suspendiert) zugesetzt, die Probe unter der Wasserleitung *sofort* abgekühlt und der entstandene Niederschlag *sogleich* filtriert. Es ist zweckmäßig, hierzu die in Abb. 2 dargestellte Vorrichtung zu verwenden. Um die Filterschicht herzustellen, verschließt man den konischen Teil des Filterstäbchens mit einer Platinspirale, stopft dann den Kelch mittels eines spitzen Glasstäbchens mit Filterbrei fast voll und bringt aus demselben Material noch eine zweite Filterschicht darauf. Ist das Filterstäbchen richtig vorbereitet, so wird die zu filtrierende Lösung mit einer Geschwindigkeit von 2 Tropfen je Sekunde durchgesaugt. Es ist bei der Filtration empfehlenswert, das die Probe enthaltende Probierröhrchen so unter das Filterstäbchen zu stellen, daß das letztere stets nur etwa 2 bis 3 mm tief in die Lösung ragt, weiters darauf zu achten, daß der Niederschlag möglichst in dem Reagensgläschen zurückbleibt und nicht an dem Filterstäbchen haftet. Um die letzten Tröpfchen der Lösung abzusaugen, genügt es vollkommen, wenn man mit dem Filterstäbchen den Niederschlag bloß an irgendeiner Stelle berührt. Der filtrierte Niederschlag,

das Fällungsgefäß bzw. die Filtrationsvorrichtung, werden zuerst dreimal mit etwa je 0,8 ml 25% Kaliumchlorid enthaltender, 1%iger Pyridinsalpetersäurelösung und dann ebenfalls dreimal mit etwa je 0,8 ml gegen Methylrot neutralisiertem Anteil der vorher benutzten Lösung ausgewaschen. Die Waschflüssigkeit wird dabei mit Hilfe eines zu einer Capillare ausgezogenen Glasrohres am zweckmäßigsten immer in solcher Weise zugesetzt, daß man zuerst mit wenig Lösung das Filterstäbchen, dann mit der restlichen die Wandung des Fällungsgefäßes abspült. Der Niederschlag wird hierauf mit der Waschflüssigkeit stark durchgeschüttelt und die Lösung gründlich abgesaugt.

Um den Niederschlag zu lösen, entfernt man zuerst mit Hilfe eines spitzen Glasstäbchens die äußere Filterschicht, bringt sie in das Fällungsgefäß und läßt aus einer Bürette oder Pipette etwa 4 ml $^1/_{10}$ n-Natriumhydroxydmaßflüssigkeit bzw. 0,050 ml 0,1%ige Phenolrotlösung zufließen. Man wirbelt dann mit dem Glasstäbchen den Filterbrei und Niederschlag vollständig auf und erwärmt die Probe, indem man das Gefäß in Wasser von etwa 90° stellt. Werden die unter Umständen zusammengeballten Teile des Niederschlages mit dem Glasstab zerrieben und wird die Maßlösung zeitweise soweit ergänzt, daß die Farbe der durchgemischten Probe rötlich erscheint, so ist das Auflösen des Niederschlages nach einigen Minuten Erwärmen beendet. Sind in der Probe schon keine gelben Niederschlagteilchen ersichtlich, so entfernt man die Vorlage der Filtriervorrichtung und taucht das Filterstäbchen in die heiße Lösung vollständig ein. Nach einigen Minuten, wenn der gegebenenfalls am Filterstäbchen haftende Niederschlag ebenfalls schon gelöst ist, wird ein Titrationsgefäß von 14 mm innerem Durchmesser, 100 mm Länge und mit flachem Boden mittels des Gummistopfens an den Heber angeschlossen und die Probe hinübergesaugt. Nachdem das Fällungsgefäß und die Filtrationsvorrichtung dreimal mit etwa je 0,8 ml Wasser ausgewaschen worden sind, kühlt man die Probe unter der Wasserleitung ab.

Die auf diese Weise gewonnene Lösung wird schließlich mit der $^1/_{10}$ n-Lauge unter lebhaftem Durchrühren mittels eines kohlensäurefreien Luftstromes solange weiter titriert, bis ihre Farbe, axial betrachtet, mit der einer Vergleichslösung eben gleich erscheint, die aus 0,50 ml $^1/_{10}$ m-Zitronensäure, 9,50 ml $^1/_5$ m-Dinatriumphosphatlösung und 0,050 ml 0,1%iger Phenolrotlösung besteht. (Diese Puffermischung besitzt bekanntlich einen Wasserstoffionenexponenten von 7,7.[1]) Es ist praktisch, bei der Titration ein Titriergestell[2] zu benutzen. Die Anwendung einer Indikationskorrektur ist überflüssig. 1 g (ml) $^1/_{10}$ n-Natronlauge zeigt 0,25025 mg SiO_2 an (log Faktor = 0,39838—1).

[1] *McIlvaine*, a. a. O.

[2] *J. Mika*, Die exakten Methoden der Mikromaßanalyse. Stuttgart 1939. S. 82.

Die benötigten Reagenzien werden am zweckmäßigsten auf folgende Weise hergestellt:

Ammoniummolybdatlösung.[1] Man löst 5 g Ammoniumsulfat in 45 ml Salpetersäure der Dichte 1,4 bzw. 15 g gepulvertes Ammoniummolybdat in 40 ml heißem Wasser. Nach vollständigem Lösen wird die letztere Flüssigkeit abgekühlt und unter ständigem Umrühren allmählich in die erstere gegossen. Man verdünnt dann das Reagens auf 100 ml und bewahrt es im Dunkeln auf. Es ist empfehlenswert, hierzu Präparate „für analytische Zwecke" und doppeltdestilliertes Wasser zu verwenden. Da man es nicht verhindern kann, daß mit der Zeit eine Ausscheidung entsteht, die bei der Bestimmung der Kieselsäure gegebenenfalls einen positiven Fehler von einigen Prozenten verursacht, ist es ratsam, die Lösung vor dem Gebrauch durch einen Jenaer Filtertiegel G 4 stets frisch zu filtrieren.

Pyridinsalpetersäurelösung. 10 g reines Salz werden in 100 ml doppeltdestilliertem Wasser gelöst.

Um ein entsprechend reines Präparat zu erhalten, geht man zweckmäßig auf folgende Weise vor:[2] Man versetzt 20 g käufliches Pyridin mit 75 ml Wasser bzw. mit 25 ml konz. Salzsäure und gießt die filtrierte Flüssigkeit in eine filtrierte, siedende Lösung von 135 g Quecksilber(II)-chlorid in 1000 ml Wasser. Die entstandenen weißen, nadeligen Kristalle von $(C_5H_5N)HCl \cdot 2\,HgCl_2$ werden nach Abkühlen abgenutscht und zweimal mit kaltem Wasser ausgewaschen. Man sättigt sodann etwa 0,75 l siedendes Wasser mit dem Niederschlag, kühlt die Lösung ab, filtriert sie durch einen *Büchner*-Trichter und verwendet das Filtrat zur Umkristallisation weiterer Mengen des Niederschlages. Ist diese beendet, so werden die Kristalle mit wenig kaltem Wasser ausgewaschen und hierauf mit einer Lösung von 40 g Natronlauge in 200 ml Wasser zersetzt. Das entstandene gelbe Quecksilberoxyd wird mit einer Nutsche abfiltriert und mit 10%iger Natronlauge ausgewaschen. Man destilliert dann das Filtrat soweit ab, bis im Destillationskolben Natriumchloridkristalle sich auszuscheiden beginnen. Ein Gemisch von 15 ml Salpetersäure ($D = 1{,}4$) und 50 ml Wasser wird dabei vorgelegt. Die so hergestellte Pyridinsalpetersäurelösung wird auf dem Wasserbad eingedampft und das Salz getrocknet.

Man kann das als Nebenprodukt gewonnene Quecksilberoxyd zur Reinigung weiterer Mengen von Pyridin verwenden. Zu diesem Zwecke löst man es unter Erwärmen in 300 ml verdünnter Salzsäure 1:2 auf, verdünnt die Lösung auf 1000 ml, erhitzt sie zum Sieden und setzt 20 ml Pyridin hinzu. Das entstandene Doppelsalz wird in der vorher beschriebenen Weise behandelt.

Filterbrei. Man suspendiert durch Schütteln 1 g käuflichen, reinen, mit Salz- und Flußsäure behandelten Filtrierpapierstoff in 50 ml Wasser.

Pyridinsalpetersäurehaltige Waschflüssigkeit. Man löst 50 g Kaliumchlorid „für analytische Zwecke" in 200 ml doppeltdestilliertem Wasser und versetzt die Lösung mit 2 g Pyridinsalpetersäure.

Neutralisierte Waschflüssigkeit. Man titriert erst 20,0 ml der obigen Lösung mit $^1/_{10}$ n-Natronlauge bis zur Übergangsfarbe des zugesetzten Methylrots. Sodann werden 100 ml Lösung mit der fünffachen Menge der so verbrauchten Lauge versetzt.

---

[1] Vgl. *N. v. Lorenz*, Landwirtsch. Versuchsstat. 55, 183 (1901), bzw. *H. Neubauer* und *F. Lucker*, Z. analyt. Chem. 51, 161 (1912).

[2] Vgl. *L. Vanino*, Präparative Chemie, II. Bd., 2. Aufl. Stuttgart 1923. S. 782.

$^1/_{10}$ *n-Natronlauge.* Um eine carbonatfreie Lauge herzustellen,[1] löst man in einem Reagensglas 25 g Natriumhydroxyd in 25 ml Wasser auf und läßt mit Gummistopfen gut verschlossen stehen. Hat sich die Lösung vollständig geklärt, so saugt man sie mit Hilfe der in Abb. 2 dargestellten Vorrichtung durch ein Filter aus Filterbrei. Nachdem man die ersten 2 bis 3 ml des Filtrats weggegossen hat, fängt man die Hauptmenge in einem gewogenen, mit eingeschliffenem Stopfen versehenen Probierrohr auf und bestimmt ihre Menge gravimetrisch. Man verdünnt hierauf diese Lösung in einem mit dem Probierrohr gemeinsam austarierten Gefäß mit Wasser so weit, bis die neue Lösung 8,5 ml konz. Lauge für je 1000 g Lösungsgewicht enthält.

Es ist zweckmäßig, die $^1/_{10}$ n-Natronlauge mikrochemisch auf Kaliumbijodat einzustellen. Man löst von einem entsprechend reinen Präparat[2] in einer Mikrowägebürette[3] eine gewogene Menge von etwa 1,0 g in ungefähr 25 ml Wasser auf und unterteilt die Lösung derart, daß bei jeder Titerbestimmung etwa 5 ml titriert werden. Man bringt diese Lösungsmenge in ein Titrationsgefäß von 1,4 cm innerem Durchmesser, versetzt sie mit 0,050 ml einer 0,02%igen Methylrotlösung und titriert die Probe bei lebhafter Durchrührung mit einem kohlendioxydfreien Luftstrom so lange, bis ihre Farbe, axial betrachtet, mit der der Vergleichslösung eben übereinstimmt. Die Vergleichslösung enthält gleiche Mengen von $^1/_{10}$ m-Zitronensäure bzw. $^1/_5$ m-Dinatriumphosphat, wird mit einer mit der Probe übereinstimmenden Menge Methylrot versetzt und befindet sich in einem dem Titrationsgefäß gleichen Probierrohr. Die Anwendung einer Indikationskorrektur ist überflüssig. Man muß natürlich die Bestimmung mit Hilfe derselben, wie auch einer neuen Kaliumbijodatlösung so oft wiederholen, bis der mittlere Fehler des Mittelwertes höchstens 0,04% beträgt.

Die Wirkungsgehaltbestimmung der bei dieser Arbeit benutzten Natriumhydroxydlösung ergab die folgenden Werte:

	0,10015	0,10013	0,10015	
bzw.	0,10004	0,10010	0,10016	0,10018,

also im Mittel 0,10013 ± 0,00002.

Der kohlendioxydfreie Luftstrom wird am zweckmäßigsten mit Hilfe eines Wasserstrahlluftgebläses erzeugt und in einem etwa 60 cm langen, 6 cm breiten Glasrohr, etwa im Mantel eines *Liebig*-Kühlers, gereinigt. Man füllt dieses in einer Länge von 20 cm mit Bimsstein, der mit 20%iger Schwefelsäure getränkt worden ist, dann wird eine Lage Glaswolle aufgebracht, hierauf der freie Raum mit Natronasbest und schließlich mit einem großen Bausch Watte gefüllt. Es ist empfehlenswert, zwischen das Wasserstrahlgebläse und das Reinigungsrohr ein Rückschlagventil zu schalten.

Um die Genauigkeit der oben beschriebenen Bestimmungsmethode zu zeigen, sind in Tabelle V die wichtigsten Versuchsdaten einer Reihe von Kieselsäurebestimmungen zusammengefaßt. Wie ersichtlich, sind die Resultate im Mittel nur um 0,06% zu hoch, jedoch beträgt der mitt-

[1] Vgl. *I. M. Kolthoff*, Die Maßanalyse, 2. Teil. Berlin 1928. S. 76.

[2] *V. Koenig*, Chim. et Ind., 1925, Spez.-Nr. 116, bzw. *I. M. Kolthoff*, Die Maßanalyse, 2. Teil. Berlin 1928. S. 106.

[3] *J. Mika*, Z. analyt. Chem. 78, 268 (1929); Mikrochem. 10, 384 (1932), bzw. *J. Mika*, Die exakten Methoden der Mikromaßanalyse. Stuttgart 1939. S. 62.

Tabelle V. Kieselsäurebestimmung nach der beschriebenen Methode.

Titrierte		Verbrauch an Maßlösung	SiO_2 gefunden	Differenz	
Lösungsmenge g	SiO_2 mg	g	mg	mg	%
0,6489	1,5771	6,283	1,5744	— 0,0027	— 0,17
0,6569	1,5966	6,337	1,5879	— 0,0087	— 0,54
0,5855	1,4230	5,649	1,4155	— 0,0075	— 0,53
0,4771	1,1596	4,643	1,1634	+ 0,0038	+ 0,33
0,5089	1,2368	4,923	1,2336	— 0,0032	— 0,26
0,5035	1,2237	4,892	1,2258	+ 0,0021	+ 0,17
0,6350	1,5433	6,168	1,5455	+ 0,0022	+ 0,14
0,5668	1,3776	5,525	1,3844	+ 0,0068	+ 0,49
0,5298	1,2876	5,156	1,2920	+ 0,0044	+ 0,34
0,7441	1,8085	7,234	1,8127	+ 0,0042	+ 0,23
0,4372	1,0626	4,262	1,0680	+ 0,0054	+ 0,51

1 g titrierte Na_2SiO_3-Lösung enthält 2,4304 $\pm$ 0,0004 mg SiO_2, die Konzentration der Maßlösung beträgt 0,10013 $\pm$ 0,00002.

lere Fehler der Einzelbestimmungen 0,38%. Man kann also durchschnittlich höchstens mit einer Analysengenauigkeit von $\pm$ 0,4% rechnen. Ein solcher Fehler ist nicht nur bei den meisten praktischen Arbeiten zulässig, sondern man wird ihn auch bei exakteren Serienbestimmungen gewiß gerne in Kauf nehmen, um die verhältnismäßig umständliche Arbeit mit der Mikrowaage zu vermeiden. Es sei bemerkt, daß diese günstigen Ergebnisse nur in jenem Fall erreicht werden, wenn die benutzte Ammoniummolybdatlösung vollkommen klar ist und die Probe nach der Fällung mit Pyridinsalpetersäure rasch abgekühlt und sofort filtriert wird. Ist z. B. die letztere Bedingung nicht erfüllt, so begeht man gemäß den in Tabelle VI zusammengestellten Titrationsergebnissen einen positiven Fehler, dessen Wert sogar 1% übertrifft.

Tabelle VI. Titrationsergebnisse in jenem Falle, wenn die Probe nach der Pyridinsalpetersäurefällung nur langsam gekühlt und nach einigen Stunden filtriert wird.

Die übrigen Versuchsverhältnisse stimmen mit denen der in Tabelle V zusammengefaßten Titrationen überein.

Titrierte		Verbrauch an Maßlösung	SiO_2 gefunden	Differenz	
Lösungsmenge g	SiO_2 mg	g	mg	mg	%
0,5621	1,3661	5,532	1,3862	+ 0,0201	+ 1,47
0,5539	1,3462	5,423	1,3586	+ 0,0124	+ 0,92
0,4799	1,1664	4,710	1,1802	+ 0,0138	+ 1,18
0,7200	1,7499	7,065	1,7703	+ 0,0204	+ 1,16

Die bei den obigen Bestimmungen als Grundlösung benützte Natriumsilikatlösung mit bekanntem SiO_2-Gehalt wurde so hergestellt, daß die mittels eines gehärteten Filters filtrierte Lösung von 30 g dreimal umkristallisiertem[1] $Na_2SiO_3 \cdot 9\,H_2O$ in 200 ml etwa $^1/_{10}$ n-Natronlauge mit 1800 ml doppeltdestilliertem Wasser verdünnt wurde.

Um den Wirkungsgehalt dieser Lösung festzustellen, wurde eine mit Hilfe einer Wägebürette bestimmte Lösungsmenge von etwa 300 g nach und nach in einem Platintiegel mit Salzsäure angesäuert und auf einem mit destilliertem Wasser gespeisten Wasserbade unter einem Schutztrichter allmählich eingedampft. Nachdem der Rückstand in einem auf 110° erwärmten Trockenschrank bis zum Verschwinden des Salzsäuregeruches bzw. nachher in einem Aluminiumblock etwa 1 Stunde lang bei einer Temperatur von 200° getrocknet worden war, wurde die Probe mit 2 ml konz. Salzsäure bzw. mit etwa 20 ml heißem Wasser aufgenommen und die Lösung durch ein kleines Filter gegossen. Der Niederschlag wurde sodann mit salzsäurehaltigem heißem Wasser mehrmals dekantiert bzw. gewaschen, das Filtrat in einem anderen Platintiegel eingedampft und der so gewonnene Rückstand in der vorher beschriebenen Weise behandelt. Der auf beiden Filtern gesammelte Niederschlag wurde in dem ersten Platintiegel verbrannt, im elektrischen Ofen bei etwa 1000° bis zur Gewichtskonstanz geglüht und, in einem Wägegläschen verschlossen, mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,1 mg gewogen. Die Probe wurde dann mit verdünnter Schwefelsäure und Flußsäure versetzt, eingedampft, abgeraucht, geglüht und gewogen, wobei die Nullpunktänderung der Waage berücksichtigt wurde.

Obzwar bei der oben beschriebenen Kieselsäurebestimmung nur Reagenzien „für analytische Zwecke" bzw. doppeltdestilliertes Wasser verwendet wurden, wurde die entsprechende Reinheit der Chemikalien durch Blindproben kontrolliert. Zu diesem Zwecke wurde eine mit der vorher verbrauchten Waschflüssigkeit übereinstimmende Menge salzsäurehaltigen Wassers und eine Salzsäuremenge, die mit der zum Ansäuern der Natriumsilikatlösung benützten gleich war, in einem Platintiegel eingedampft, der Rückstand getrocknet, mit Salzsäure bzw. Wasser aufgenommen, filtriert usw. Die dabei benutzten Reagenzien, deren Menge, sowie die übrigen Versuchsverhältnisse waren den bei den ursprünglichen Proben verwendeten völlig gleich. Es stellte sich heraus, daß der Gewichtsunterschied nach Abrauchen mit Flußsäure 0,0000 bzw. — 0,0001 g beträgt. Die Anwendung einer Korrektur war also überflüssig.

Die geschilderte Methode ergab, daß die Na_2SiO_3-Lösung

2,4310 2,4297 2,4306,

also im Mittel 2,4304 $\pm$ 0,0004 mg SiO_2/g enthielt.

Zusammenfassung.

Es wird eine maßanalytische Mikromethode zur Kieselsäurebestimmung beschrieben, bei der das unlösliche Pyridinsilicomolybdat nach Filtration *unmittelbar* mit Lauge titriert wird. Die mitgeteilte Arbeitsvorschrift ermöglicht, 1 bis 1,5 mg SiO_2 durchschnittlich mit einer Genauigkeit von $\pm$ 0,4% zu bestimmen. Es wird darauf hingewiesen, daß

[1] Das Präparat wurde nach der von *L. Vanino*, Präparative Chemie, Bd. I, 2. Aufl., Stuttgart 1925, S. 319, mitgeteilten Vorschrift gereinigt.

gegebenenfalls Störungen entstehen, wenn der Niederschlag in überschüssiger Lauge gelöst und diese mit Säure zurücktitriert wird.

Summary *(L)*.

A volumetric micromethod for determining silicic acid is described according to which the filtered insoluble precipitate of pyridine silicomolybdate is *immediately* titrated with sodium hydroxide. This method makes possible the determination of 1 up to 1,5 mg. SiO_2 with a mean precision of $\pm$ 0,4%. It is shown that occasional perturbations occur if the precipitate is dissolved by excessive sodium hydroxide, the latter being titrated with acid.

Résumé *(W)*.

L'auteur décrit une méthode microvolumétrique de dosage de l'acide silicique. Le silicomolybdate de pyridine insoluble est titré *directement* par un alcali après avoir été filtré. Les conditions expérimentales indiquées permettent de doser en moyenne 1 à 1,5 mgr. de silice (SiO_2) avec une erreur de $\pm$ 0,4%. On fait encore remarquer qu'il se produit parfois des perturbations lorsqu'on dissout le précipité dans un excès d'alcali pour le titrer en retour par un acide.

Contribution from the Analytical Laboratories of Fordham University, New York, N. Y.

Studies on the Application of Salts of Complex Cations to the Microscopic Detection of Anions

XII. 1,6-Dibromotetramminocobaltic Bromide (Praseocobaltammine Bromide)[1]

By

L. K. Yanowski and **W. A. Hynes**

With 3 figures

(Received January 7, 1941)

The green (praseo) 1,6-dibromotetramminocobaltic bromide, $[Co(NH_3)_4Br_2]Br$, was prepared essentially according to the method of *Werner* and *Wolberg*.[2] The greenish-yellow amorphous powder thus obtained was analyzed for nitrogen by the micro *Dumas* method.[3] This was found to be 15,23%—calculated from the foregoing formula, 15,28%.

The reagent was applied dry as in the case of the roseo compound[4] because of its rapid decomposition in aqueous solution. As the reagent was amorphous, it was not photographed. The limit of identification (L. I.) listed in other papers in this series was not determined owing to the application of the reagent in the dry state.

Salicylate Ion: Both the saturated solution of salicylic acid (approximately 0,25%) and a solution of sodium salicylate containing about 1% of anion (11,6 mg. of $NaC_7H_5O_3$/ml.) formed the same precipitate of fine needles immediately on adding a small particle of the reagent (cf. Fig. 1).

Sulfosalicylate Ion: An aqueous solution containing 10 mg. of sulfosalicylic acid per ml. (approximately 1%) gave an immediate precipitation

[1] Acknowledgement is made to the Works Progress Administration for the City of New York, for assistance rendered under Project No. 465-97-3-120 in preparing the reagent listed here.

[2] *A. Werner* and *A. Wolberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 993, 995 (1905).

[3] We wish to thank Mr. *Jos. Alicino* for the micro determination of nitrogen.

[4] *W. A. Hynes* and *L. K. Yanowski*, Mikrochem. **27**, 335 (1939).

of needles, larger and fewer in number than those formed by the salicylates (cf. Fig. 2).

Silicotungstate Ion: A solution containing approximately 0,1% of silicotungstic acid (1 mg. of $H_2SiO_3 \cdot 12\ WO_3$/ml.) reacted with the praseo salt in 3 minutes to form crystalline bodies as in Fig. 3. These did not increase in size, regardless of the time allowed to elapse after their formation.

Turbidities of varying densities were obtained with phosphomolybdic and phosphotungstic acids, dipicrylamine, and the alkali metal salts of the following anions: azide, bisulfite, ferrocyanide, metaphosphate, molybdate, paratungstate, phosphomolybdate, phosphotungstate, silicate, sulfite, tellurate, tellurite, thiosulfate, tungstate, and xanthate. Of these,

1 2 3

Explanation of Plate[1]

Tests with 1,6-dibromotetramminocobaltic Bromide

1. Salicylate ion, 100×; 2. Sulfosalicylate ion, 100×; 3. Silicotungstate ion, 100×

the ferrocyanide caused the color of the reagent to change to a reddish brown, while with azide, silicate, tellurate, and tellurite gas evolution occurred. The molybdates were peculiar, inasmuch as only the sodium salt caused gas evolution, while the free acid and the ammonium salt did not.

Negative results were obtained within the usual time limit of 10 minutes, with benzoic, boric, citric, formic, malic, malonic, naphthionic, oxalic, succinic, sulfanilic, tartaric, and uric acids, and with the alkali metal salts of the acetate, benzoate, bicarbonate, bifluoride, biniodate, bisulfate, bitartrate, borotartrate, bromate, bromide, carbonate, chlorate, chromate, citrate, cobaltinitrite, dichromate, dithionate, ferricyanide, fluoride, fluosilicate, formate, hexametaphosphate, hypophosphite, iodate, iodide, metaborate, metavanadate, nitrate, nitrite, nitroprusside, orthoarsenate, orthoarsenite, secondary orthophosphate, tertiary orthophosphate, orthovanadate, oxalate, perchlorate, permanganate, persulfate, pyroantimonate, pyrophosphate, selenate, selenite, succinate, sulfate, tartrate, tetraborate, and thiocyanate ions. In the case of the iodide

[1] We are deeply grateful to Agfa-Ansco Corp., Binghamton, N. Y., for the photographic materials used in this study.

the green color of the complex is changed to brown and the reagent tends to dissolve more rapidly. The bicarbonate, carbonate, metaborate, and tertiary orthophosphate gave a well-defined gas evolution, which is obviously caused by the high hydroxyl ion concentration of the solutions of these salts.

We would recommend this reagent only for detection of the silicotungstate ion. The other reactions are too similar for use by any but experienced workers. Obtainance of gas evolution may serve to limit the possibilities in unknown solutions, but the anions present must be confirmed by other means.

Summary

Characteristic crystalline reaction products were obtained when 1,6-dibromotetramminocobaltic bromide is allowed to react as a solid with solutions of salicylates, sulfosalicylates and silicotungstates. The two former reactions are recommended only for use by experienced microscopists, while the reaction with the silicotungstate is easily obtainable by anyone.

Zusammenfassung.

Bei der Reaktion von festem 1,6-Dibromtetrammin-kobalt(III)-bromid mit Lösungen von Salicylaten, Sulfosalicylaten und Silicowolframaten wurden charakteristische kristalline Reaktionsprodukte erhalten. Die beiden erstgenannten Reaktionen können nur in der Mikroskopie Erfahrenen empfohlen werden, während die Reaktion mit Silicowolframaten sich in jedermanns Hand als brauchbar erweist.

Résumé *(W)*.

On obtient des produits de réaction cristallisés et caractéristiques en faisant réagir le bromure de dibromo-1,6-tétrammine-cobalt à l'état solide sur des solutions de salicylates, de sulfosalicylates ou de silicotungstates. Les deux premières réactions ne peuvent être recommandées qu'à des chimistes connaissant la technique microscopique, tandis que la réaction des silicotungstates est réalisable pour chacun.

Über die Wahl der Grundfarbempfindungen der Dreifarbentheorie.

Von

A. G. de Almeida, Lissabon.

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 10. Jänner 1941.)

In der Dreifarbentheorie von *Young* und *Helmholtz* wird, wie bekannt, vorausgesetzt, daß jede Farbempfindung durch die gleichzeitige Erregung von drei voneinander unabhängigen Grundfarbempfindungen entsteht. Nachdem es der Histologie möglich war, in den *Chiasma* der Sehnerven (Abb. 1) außer dem anoptischen Nervenfaserbündel von *Gudden*, der sogenannten *Commissura inferior* (ausgezogen), drei optische Nervenfaserbündel nachzuweisen, namentlich das ungekreuzte Nervenfaserbündel (gestrichelt), das gekreuzte Nervenfaserbündel (punktiert) und das *maculare* (aus der *Macula lutea* stammende) Nervenfaserbündel, ungekreuzt und gekreuzt (gestrichelt und punktiert), so kann man vermuten, daß jedes dieser drei Nervenfaserbündel seine Grundempfindung dem Sehzentrum in die Gehirnrinde, also in die *Fissura calcarina*, zuleitet.

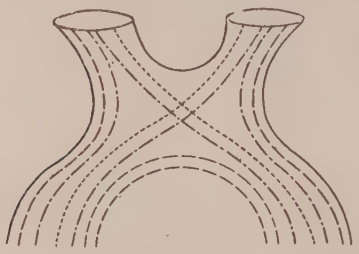


Abb. 1.

Weiter haben *König* und *Dieterici* in ihren klassischen Versuchen zur Festlegung der Grundempfindungskurven, wie auch bekannt, Rot, Grün und Blau als Grundfarbempfindungen gewählt. Die nächste Überlegung, die zu dieser Wahl führte, war, daß jede Grundempfindung nicht durch Mischung der anderen zwei erhalten werden konnte, sonst wäre sie keine Grundempfindung. Dann hat *F. Exner* verschiedene Untersuchungen angestellt, um zu erfahren, welche Farben als schönste allgemein anerkannt sind, und festgestellt, daß zwar Rot, Grün und Blau, aber auch Gelb diese Farben sind.

Nun glaube ich, daß das Spektrum des weißen Lichtes in seinen bekannten sieben Farben drei Hauptfarben (Rot, Grün und Blau) und vier Übergangsfarben enthält, also:

Orange = Mischung von Rot und Gelb;
Grün = Mischung von Gelb und Blau;
Violett = Mischung von Blau und Rot.

Die drei Grundfarbempfindungen scheinen mir deshalb nicht Rot, Grün und Blau zu sein, sondern Rot, Gelb und Blau.

Nach der klassischen Konstruktion des Farbendreiecks von *Young* und *Helmholtz* ist die Komplementärfarbe zu der Grundfarbempfindung Blau mit $\Phi = 1$ oder $\lambda = 470$ mμ Gelb mit $\Phi = 2{,}5$ oder $\lambda = 577{,}3$ mμ. Jeder weiß aber, daß die Mischung von Blau und Gelb nicht Weiß, sondern Grün gibt.

Wird aber das Farbendreieck so konstruiert wie in nebenstehender Abb. 2, dann ist die Komplementärfarbe zu Blau mit $\Phi = 1$ Orange mit $\Phi = 2{,}5$, und zu Gelb mit $\Phi = 2$ Violett (oder Purpur) mit $\Phi = 0{,}5$.

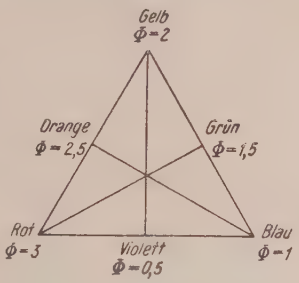


Abb. 2.

Im Zusammenhang damit ist zu erwähnen, daß schon *Goethe* in seinem Studium der Kontrastfarben erkannt hat, daß die Kontrastfarbe zu Blau nicht Gelb, sondern Orange und zu Gelb Violett und nicht Blau ist, eine Annahme, die von *Tschermak* bestätigt wurde.

Zusammenfassung.

Es wird die Annahme begründet, daß die drei Grundfarbempfindungen Rot, Gelb und Blau sind.

Summary.

The author suggests the assumption that the colours red, yellow, and blue are the three elementary perceptions of colour.

Résumé *(W)*.

On confirme dans cet article la proposition selon laquelle les trois sensations colorées de base pour les couleurs sont le rouge, le jaune et le bleu.

Laboratoire d'Analyse Microchimique de l'Université de Genève.

Sur le microdosage du Cuivre au moyen de l'acide anthranilique.

Par

P. Wenger et Z. Besso.

(Reçu 13 janvier 1941.)

Nous avons précédemment indiqué[1] des microdosages du Zinc, du Cobalt et du Cadmium par l'acide anthranilique comme réactif. (Les macrodosages ont été établis par *Funk* et *Ditt.*[2]) Après avoir étudié les différents facteurs suivants:

1° La quantité de réactif.
2° La quantité de Cuivre.
3° Le volume.
4° Le p_H.
5° Le liquide de lavage.
6° La température et la durée de séchage.
7° La température de la solution.

nous sommes arrivés à des modes opératoires donnant des résultats satisfaisants. Cependant, avant d'indiquer la marche à suivre pour les trois techniques microchimiques gravimétriques d'*E. Schwarz-Bergkampf*, d'*Emich* et de *Pregl*, nous tenons à faire part des observations suivantes: dans nos travaux antérieurs nous avons toujours neutralisé le réactif avant la précipitation afin d'obtenir un p_H de 5 à 6.

Actuellement, tenant compte de la variabilité fréquente mais faible,

---

[1] Voir: *C. Cimerman* et *P. Wenger*, Sur le microdosage du Zinc au moyen de l'acide anthranilique. Mikrochemie **18**, 53 (1935). — *P. Wenger, C. Cimerman* et *A. Corbaz*, Sur le microdosage du cobalt au moyen de l'acide anthranilique. Mikrochimica Acta (Wien) **2**, 314 (1937). — *P. Wenger, C. Cimerman* et *A. Corbaz*, Sur le microdosage du cobalt au moyen de l'acide anthranilique (II). Mikrochemie **27**, 85 (1939). — *P. Wenger* et *E. Masset*, Sur le microdosage du cadmium au moyen de l'acide anthranilique. Helv. chim. Acta **23**, 34 (1939).

[2] *W. Prodinger*, Organische Fällungsmittel in der quantitativen Analyse, p. 29. Stuttgart 1937. — *H. Funk* et *M. Ditt*, Z. analyt. Chem. **91**, 332; **93**, 241, 245 (1933).

il est vrai, des résultats et de nos observations, nous sommes arrivés à la conclusion que le précipité d'anthranilate de cuivre, dans ces conditions, n'est pas homogène (ce qui concorderait avec la remarque des auteurs *Funk* et *Ditt* constatant la variabilité de la forme des cristaux suivant la dilution). Nous avons donc jugé utile d'essayer un deuxième mode opératoire:

On introduit dans la solution de cuivre le réactif *non encore neutralisé*; on agite fortement et on ramène ensuite au p_H désiré par l'adjonction de quelques gouttes d'acide acétique à 1%. Nous avons obtenu alors un précipité beaucoup plus homogène, compact et se déposant rapidement. Cependant les trois techniques ne se prêtent pas également bien à ce mode de faire, aussi croyons nous utile de décrire séparément le mode opératoire optimum dans chaque cas.

a) Technique de *E. Schwarz-Bergkampf*.[1]

Mode opératoire.

On introduit dans un filtre-becher taré Iéna G 4 au moyen d'une burette, 1 cmc. au maximum d'une solution d'un sel de cuivre contenant 2 mg. environ du cation cuivre. On dilue avec 2 à 4 cmc. d'eau distillée. On chauffe jusqu'à ébullition sur un bloc de cuivre[2] maintenu à 170°. On ajoute alors, goutte à goutte, 0,54 cmc. de solution à 2% d'anthranilate de sodium fraîchement préparée *et neutralisée*. On agite fortement en prenant bien soin de ne pas toucher le filtre avec la solution. On laisse déposer 2 à 3 minutes et on filtre avant refroidissement en aspirant très doucement à la trompe. On lave deux fois avec 1 cmc. du réactif chaud dilué 100 fois, puis deux fois avec 1 cmc. d'alcool éthylique à 96%. On essore soigneusement le précipité avant de placer le filtre-becher muni de son filtre à air, dans une étuve[3] chauffée à 105—110° C et l'on sèche pendant 20 minutes en aspirant doucement à la trompe. On laisse refroidir le filtre-becher en dehors de l'étuve tout en faisant passer un courant d'air lent à l'intérieur (15 minutes). On l'essuie alors avec une flanelle humide et deux peaux de chamois, on le pose près de la balance sur une plaque en nickel, et on le laisse 15 minutes. On le transforme ensuite sur un bloc identique à l'intérieur de la balance, on le laisse 5 minutes; finalement on le pose sur le plateau de la balance; on le pèse à la vingt-cinquième minute après l'essuyage.

La durée de deux essais parallèles est de 3 heures.

---

[1] *E. Schwarz-Bergkampf*, Z. analyt. Chem. **69**, 321 (1926).

[2] *F. Pregl*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., p. 74. Berlin 1930.

[3] L'étuve pour filtre-becher est fournie par la Maison *Paul Haack*, Vienne IX.

Remarque: Le volume du réactif, 0,54 cmc., représente l'excès optimum pour 2 mgr. cuivre (30%). Mais on obtient également de bons résultats avec un excès de 20% et même de 10%. A titre d'exemple nous donnons dans le tableau suivant quelques analyses faites avec le procédé tel qu'il vient d'être décrit.

Tableau I.

Essais N°	Quantité d'eau ajoutée en cmc.	Quantité théorique de Cu en mg.	Quantité de Cu retrouvée en mg.	Différence en mg.	Différence en %
1	2	2,00	2,005	+ 0,005	+ 0,25
2	3	2,00	1,992	— 0,008	— 0,40
3	3	2,00	1,999	— 0,001	— 0,05
4	4	2,00	1,997	— 0,003	— 0,15
5	4	2,00	1,996	— 0,004	— 0,20

b) Technique d'*Emich*.[1]

Mode opératoire.

On introduit dans un micro-becher en verre d'Iéna (dimensions: hauteur 55 mm., diamètre 18 mm.), 1 cmc. au maximum d'une solution neutre ou très légèrement acide d'un sel de cuivre contenant environ 2 mg. du cation cuivre. Puis, on dilue avec 3 à 4 cmc. d'eau bidistillée. On chauffe jusqu'à ébullition sur un bloc de cuivre maintenu à 170°. On ajoute alors 0,54 cmc. de réactif à 2%, préalablement neutralisé au p_H 5 à 6 (même excès optimum que pour la technique de *Schwarz-Bergkampf*). On agite autant que possible, on laisse reposer pendant 2 à 3 minutes; on introduit alors la baguette filtrante en porcelaine et on aspire doucement à la trompe. On lave exactement comme dans la technique précédente, puis on sèche le becher avec la baguette filtrante dans une étuve de *Benedetti-Pichler*[2] en aspirant doucement l'air à travers la baguette, à la température de 105 à 110°, pendant 30 minutes. Après un refroidissement de 15 minutes en dehors de l'étuve mais dans le tube, on essuie le becher avec une flanelle humide et 2 peaux de chamois. On laisse reposer le becher 15 minutes sur un bloc en nickel à côté de la balance, 5 minutes sur un bloc dans la balance et 5 minutes sur le plateau de la balance; on pèse à la vingt-cinquième minute.

Durée des 2 essais parallèles: 3 heures 15.

Voici quelques résultats tirés des nombreux essais effectués avec cette technique:

---

[1] *F. Emich*, Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl., p. 84. München 1926.
[2] *A. Benedetti-Pichler*, Mikrochemie, *Pregl*-Festschrift 6, (1929). — *F. Emich*, Mikrochemisches Praktikum, 2. Aufl., p. 66. München 1931.

Tableau II.

Essais N°	Quantité d'eau ajoutée en cmc.	Quantité théorique de Cu en mg.	Quantité de Cu retrouvée en mg.	Différence en mg.	Différence en %
1	3	2,00	1,998	— 0,002	— 0,10
2	3	2,00	2,007	+ 0,007	+ 0,35
3	3	2,00	1,996	— 0,004	— 0,20
4	4	2,00	2,005	+ 0,005	+ 0,25
5	4	2,00	2,009	+ 0,009	+ 0,45

c) Technique de *Pregl*.[1]

Mode opératoire.

On introduit dans une éprouvette en verre d'Iéna, habituelle, 1 cmc. de solution neutre ou très faiblement acide contenant 2 mg. environ de cation cuivre. On dilue avec 10 à 20 cmc. d'eau bidistillée, on chauffe jusqu'à ébullition, en maintenant le fond de l'éprouvette à 0,5 cm. de la toile métallique, afin d'éviter toute surchauffe. On soulève alors l'éprouvette, on la place sur son support et on ajoute goutte à goutte 0,54 cmc. de solution à 2% d'anthranilate de sodium fraîchement préparée *mais non encore neutralisée*; on agite fortement et on neutralise avec quelques gouttes d'acide acétique à 1% (le nombre de ces gouttes étant fixé, par un essai à blanc; dans nos conditions d'expérience: 10 gouttes).

L'excès de réactif est toujours de 30%.

On laisse déposer pendant 2 à 3 minutes, on filtre par syphonage avec le tube filtrant de *Schott* (Iéna) G 3 ou G 4 en aspirant doucement à la trompe. Pendant le filtrage il est à recommander de tenir l'éprouvette avec un support mobile pour pouvoir régler sa hauteur.

On lave une ou deux fois avec 1 à 2 cmc. d'anthranilate de sodium à 0,02%, puis plusieurs fois avec 1 cmc. d'alcool jusqu'à ce que les parois de l'éprouvette soient entièrement débarrassés du précipité. Pour achever le lavage il est indispensable de se servir d'une plume de bécasse ou d'un petit drapeau en caoutchouc. Après lavage, on enlève le syphon et on lave les bords du tube filtrant avec de l'alcool. Celui-ci est essuyé extérieurement, muni de son filtre à air et relié à une trompe à vide. On place le tube filtrant dans un bloc pour dessiccation; on sèche à 105—110° (température intérieure) en aspirant doucement à la trompe pendant 10 minutes, la partie du tube contenant le précipité, puis pendant 5 minutes la tige du tube. On enlève le filtre à air et on laisse refroidir le tube un instant en dehors du bloc. On essuie le tube avec une flanelle humide et 2 peaux de chamois, on laisse reposer pendant 15 minutes sur un support

[1] *F. Hecht* et *J. Donau*, Anorganische Mikrogewichtsanalyse, p. 91. Wien 1940.

à côté de la balance, 5 minutes sur les crochets de la balance et on pèse à la vingtième minute.

La tare des tubes filtrants se fait de la même façon que la pesée dans l'analyse. La durée des 2 essais parallèles est de 2 heures 30.

Tableau III.

Essais N°	Quantité d'eau ajoutée en cmc.	Quantité théorique de Cu en mg.	Quantité de Cu retrouvée en mg.	Différence en mg.	Différence en %
1	10	2,00	2,005	+ 0,005	+ 0,25
2	10	2,00	2,008	+ 0,008	+ 0,40
3	15	2,00	2,0008	+ 0,0008	+ 0,04
4	15	2,00	2,001	+ 0,001	+ 0,05

Remarque 1.

Nous attirons l'attention du lecteur sur le fait que nous préconisons pour cette troisième technique l'emploi du réactif *neutralisé après* adjonction. Les dimensions de l'éprouvette permettent, en effet, une facile agitation et il est certain que ce mode opératoire est plus pratique dans la technique de *Pregl*.

Remarque 2.

Contrairement à ce que nous pouvions faire dans d'autres dosages, il est impossible, avec le cuivre, d'augmenter la proportion du cation sans amener des résultats inexacts.

Conclusions.

Nous avons établi une méthode *micro-chimique* gravimétrique de dosage du cuivre avec l'acide anthranilique, en formant le sel cristallin d'anthranilate de cuivre et nous pouvons appliquer cette méthode au moyen des trois techniques classiques de la microchimie. Notons cependant qu'il est préférable, *avec le mode de Pregl, de neutraliser le réactif après la précipitation*. Quelle que soit la méthode employée, on ne peut pas dépasser un poids de 2 mg. de cation cuivre; ceci provient sans doute de la grande sensibilité de la réaction.

D'autre part, l'excès de réactif peut être considéré comme optimum à 30% dans tous les cas. Il faut toujours éviter un trop grand excès de réactif que l'on ne peut alors éliminer du précipité.

Un *facteur important* et sur lequel nous insistons, comme les auteurs de la macro-méthode l'ont fait, est *la dilution* qui doit être plus forte que pour tous les autres cations étudiés.

Nous donnerons dans une note ultérieure l'influence des sels étrangers pouvant, dans une analyse, coexister en solution. Nous rappelons en

terminant que le zinc, le cobalt, le nickel, le cadmium, le plomb et le mercure II réagissent comme le cuivre, en formant des sels insolubles avec l'acide anthranilique.

Il faudrait donc procéder à une séparation préalable, lorsque deux ou plusieurs de ces cations se trouvent dans la même liqueur.

Dans quelques cas, où nous avons obtenu des résultats trop forts (1 à 2,5%), nous avons essayé de traiter le précipité séché, pesé et bien écrasé, avec de l'alcool ou de l'éther au bain-marie pendant 10 à 20 minutes dans le but d'éloigner l'excès de réactif éventuellement absorbé par le précipité. Cette opération n'ayant pas été efficace, nous avons abandonné l'idée qu'on puisse corriger le précipité postérieurement avec des dissolvants de l'acide anthranilique.

Zusammenfassung.

Es wurde eine mikrogewichtsanalytische Methode zur Kupferbestimmung mit Anthranilsäure ausgearbeitet, und zwar für alle drei klassischen Arten der mikroanalytischen Technik. Beim Verfahren nach *Pregl* ist es empfehlenswert, das Reagens *nach* der Fällung zu neutralisieren. Stets darf jedoch eine Kupfermenge von 2 mg nicht überschritten werden, was zweifellos auf die große Empfindlichkeit der Reaktion zurückzuführen ist.

Der optimale Reagensüberschuß ist in allen Fällen 30%. Ein allzu großer Überschuß ist unter allen Umständen zu vermeiden, da er aus dem Niederschlag nicht mehr entfernt werden kann.

Ein wichtiger, unbedingt zu berücksichtigender Umstand ist die Verdünnung, die beim Kupfer, analog zu der makroanalytischen Methode, größer als bei den anderen untersuchten Kationen sein muß.

In einer späteren Mitteilung wird über den Einfluß von Fremdsalzen berichtet werden, die bei einer Analyse gleichzeitig in der Lösung anwesend sein können. Es sei daran erinnert, daß Zink, Kobalt, Nickel, Cadmium, Blei und Quecksilber(II) ebenso wie das Kupfer mit Anthranilsäure unlösliche Salze bilden. Man muß also eine vorhergehende Trennung ausführen, wenn zwei oder mehrere der genannten Kationen sich in derselben Lösung vorfinden.

In einigen Fällen, in denen zu hohe Resultate erhalten worden waren (um 1 bis 2,5%), wurde versucht, den getrockneten, gewogenen und schließlich fein zerdrückten Niederschlag mit Alkohol oder Äther 10 bis 20 Minuten lang auf dem Wasserbad zu behandeln, um den Reagensüberschuß, der unter Umständen vom Niederschlag absorbiert worden ist, zu entfernen. Da dieses Verfahren jedoch nicht zum Ziel führte, wurde der Gedanke einer nachträglichen Verbesserung der Ergebnisse durch Behandeln des getrockneten Niederschlages mit Lösungsmitteln, in denen sich die Anthranilsäure löst, aufgegeben.

Summary *(L)*.

A gravimetric method of microdetermination of copper with anthranilic acid has been established, the cristalline copper anthranilate salt being used, according to the three microchemical classical technics. Let us note that in the *Pregl* procedure it is advisable to neutralise the reagent *after* the precipitation. The quantity of copper never should exceed 2 mg., this is probably due to the sensibility of the reaction.

Further, an optimum reagent excess of 30% must be used in all cases. When a too large excess is present, it is difficult to eliminate it from the precipitate.

Dilution should be greater than with any other cations, this is an important factor on which the authors insist, as did the authors who studied the macro-method.

The influence of other salts being present in the solution will be given in a next paper. Zinc, cobalt, nickel, cadmium, lead, mercury(II) react with anthranilic acid in the same way as copper, producing insoluble salts.

If two or more of these cations are present in the solution, a preliminary separation should be effected.

As too high results were obtained (1 up to 2,5%) in a few cases, the authors tried to treat the dried precipitate which had been weighed and squashed with alcohol or ether on a water bath during 10 to 20 minutes, hoping to eliminate the eventual excess of adsorbed reagent in the precipitate. This failed to lead to success and the idea of dissolving the excess of anthranilic acid in solvents after weighing the precipitate was abandoned.

Aus dem Landwirtschaftlichen Institut der Universität Jena.
Vorstand: Prof. Dr. *Brouwer*.

Ein neuer Destillationsapparat.[1]

Von
E. Funck.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 28. Jänner 1941.)

Die Destillation unangenehm riechender Stoffe war bisher nur im Luftabzug möglich und brachte somit manchen Nachteil mit sich. Die neue Apparatur gibt die Möglichkeit, im offenen Laboratorium die Destillation vorzunehmen, ohne daß Dämpfe oder Gase störend wirken können.

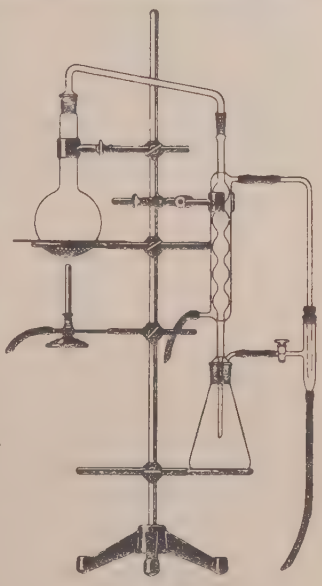


Abb. 1.

Der im Rundkolben angesetzte Stoff wird durch eine Bunsenflamme erhitzt und durch einen Glasteil mit beiderseitigen Normalschliffen mit dem Kühler verbunden, der in senkrechter Richtung am Stativ befestigt ist. Unten am Kühler ist durch ein Schliffstück das Auffanggefäß für das Destillat angesetzt, so daß die ganze Apparatur vollkommen luftdicht abgeschlossen ist. Der Kühler trägt seitlich — am Auslauf des Kühlwassers — eine Art Wasserstrahl-Luft-Pumpe, die sich bei Inbetriebnahme des Kühlers automatisch einschaltet. Durch diese Pumpe, die mit dem Auffanggefäß ebenfalls durch einen Stutzen verbunden ist, werden alle während der Destillation entstehenden Gase und Dämpfe abgesaugt und — soweit möglich — wassergebunden dem Kanal zugeführt. Das bisher nutzlos ablaufende Kühlwasser ist somit ein zweites Mal in den Arbeitsgang eingeschaltet.

[1] Bezieherfirma: Meyer, Petri & Holland, Ilmenau i. Thür.

Um das Entstehen eines hohen Vakuums in der Apparatur während des Gebrauches oder das Zurückschlagen des Wassers der Pumpe und dessen Eindringen in das Auffanggefäß zu vermeiden, ist am seitlichen Pumpenstutzen ein Glashahn angebracht, der ganz nach Bedarf geschlossen werden kann, immer jedoch sofort nach beendeter Destillation, sobald die Flamme unter dem Rundkolben gelöscht wird.

Die Apparatur eignet sich bestens für Harndestillationen, Abwasserprüfungen und toxikologische Untersuchungen, die nunmehr ohne besonderen Luftabzug vorgenommen werden können.

Glaswerkstoff: „Jenaer Geräteglas 20".

Schliffteile: Sämtliche Schliffe sind Normalschliffe; ein Austausch von nachbestellten Ersatzteilen ist daher stets möglich.

Zusammenfassung.

Es wird ein neuer Destillationsapparat angegeben, der in vielen Fällen den Abzug überflüssig macht.

Summary.

The author describes a new apparatus for distillation which makes superfluous the fume cupboard in many cases.

Résumé *(W).*

On propose un nouvel appareil de distillation qui, dans beaucoup de cas, rend le canal de ventilation superflu.

Aus dem chemischen Laboratorium der Stadtapotheke Ronneburg.
Vorstand: *F. Fink*.

Über Lebertran und Lebertranemulsion.

Von

E. Funck und **F. Fink**.

(Eingelangt am 28. Jänner 1941.)

Das Deutsche Arzneibuch verlangt von einem guten Lebertran, daß er aus den frischen Lebern des *Gadus morrhua Linné*, *Gadus callarias Linné* und *Gadus aeglefinus Linné* bei gelinder Wärme im Dampfbad gewonnen wird. Durch Abkühlen unter 0° wird das Öl von den leicht erstarrenden Anteilen getrennt. Guter Tran, der therapeutischen Zwecken dienen soll, sieht hellgelb aus, riecht und schmeckt zwar eigenartig, jedoch nie ranzig. Auch beim Erwärmen des Lebertrans darf er keinesfalls auf die Geruchs- und Geschmacksnerven widerlich wirken. Im Mittel wurden nach zahlreichen Untersuchungen folgende analytische Daten gefunden:

Dichte	= 0,920 bis 0,92
Jodzahl	= 150 „ 175
Verseifungszahl	= 184 „ 197
Säuregrad	= höchstens 5
unverseifbare Bestandteile	= nicht über 2%.

Das Arzneibuch läßt dann die Identität durch Auflösen von einem Tropfen Lebertran in 20 Tropfen Chloroform mit einem Tropfen Schwefelsäure ($D = 1{,}84$) feststellen. Eine violette und dann braune Färbung — bedingt durch den Gehalt des Öles an Lipochromen und Cholesterin — soll charakteristisch für das Öl sein. Die amtliche Vorschrift des D. A. B. schreibt dann noch eine Prüfung auf nichttrocknende Öle und auf fremde Transorten vor.[1] Um — vor allem Kindern — das Einnehmen des so wichtigen Heilmittels so angenehm wie möglich zu machen, hat die „Stada" (Standesgemeinschaft Deutscher Apotheker) die Herstellung einer Emulsion des Lebertrans („Asellan") eingeführt.

Der therapeutische Wert des Heilmittels ist u. a. einmal durch seinen

[1] *M. Biechele* und *R. Brieger*, Prüfung der Arzneimittel. München 1929.

Jodgehalt bedingt, und dann ist auch der Vitamingehalt (A und D_2, D_3) von Bedeutung.

Das Deutsche Arzneibuch läßt merkwürdigerweise weder auf Jod noch auf Vitamine prüfen.

Der Jodgehalt wurde folgendermaßen bestimmt:

Der Tran wurde mit alkoholischer Natronlauge verseift, der Seifenleim getrocknet und dann bei Vermeidung starker Glühhitze verascht. Schließlich wurde das gebildete Natriumjodid mit Alkohol extrahiert. Der Alkohol wurde abdestilliert und der Rückstand für den qualitativen und quantitativen Jodnachweis benutzt. Der auf diese Weise festgestellte Jodgehalt betrug bei zehn untersuchten Sorten im Mittel 0,0024%.

Das Vitamin A wurde in der Chloroformlösung des Öles mit Antimontrichlorid[1] nachgewiesen. Es entsteht in der Chloroformlösung die bekannte Blaufärbung. Es geben aber auch Carotinoide mit Antimonchlorid die gleiche Blaufärbung. Man kann jedoch photometrisch feststellen, daß die Blaufärbung beim Carotin ungefähr zwanzigmal schwächer ist als bei den Carotinoiden. Es wird also bei der Blaufärbung Vitamin A und das Carotin erfaßt. Stellt man demnach durch Colorimetrieren der Gelbfärbung des Tranes den Carotingehalt fest, so erhält man beim Vergleich mit genormten gelben Gläsern einen „Gelbwert". Dieser „Gelbwert" kann in einen „Blauwert" umgerechnet werden. Zieht man nun diesen „Blauwert" für Carotin vom „Gesamtblauwert" des mit Antimontrichlorid versetzten Tranes ab, so gelangt man zu dem „Blauwert", der dann dem Vitamin A eigen ist und zukommt. Der chemische Nachweis des antirachitischen Vitaminkomplexes wurde von uns auch ins Auge gefaßt. Nie haben Farbreaktionen bei den D-Vitaminen — im Gegensatz zum Vitamin A — irgendwelche sicheren Ergebnisse offenbart. In der Literatur wurde einmal eine Farbreaktion mit Aluminiumchlorid bekanntgegeben. Sie versagte aber bei den Leberölen vollständig.

Brockmann[2] ist für den Nachweis der D-Vitamine zum Antimontrichlorid zurückgekehrt. Er erhielt mit diesem Reagens bei den Vitaminen D_2, D_3 und bei Tachysterin eine stark orangegelbe Farbe.

Andere Sterine geben nur eine schwache Orangefärbung. Es ist festgestellt worden, daß das Vitamin A bei fünf- bis sechsfachem Überschuß noch nicht stört, denn sein Absorptionsmaximum liegt bei 620 mμ, dagegen das der D-Vitamine bei 500 mμ. Es ist daher erklärlich, daß eine quantitative Bestimmung der Vitamine D_2 und D_3 und des Vitamins A nebeneinander gelingen muß. (Die Versuche über eine geeignete Schnellmethode sind noch im Gang.)

Es tauchte nun in letzter Zeit in Fachkreisen folgende Frage auf: Wird der Vitamin- bzw. Jodgehalt beim Lagern oder bei der Herstellung

[1] *R. Ammon* und *W. Dirscherl*, Fermente, Hormone, Vitamine. Bonn 1938.
[2] Ebenda.

einer Emulsion aus gutem Tran geringer oder verschwinden gar die therapeutisch wichtigen Stoffe des Tranes bei der Verarbeitung des Öles zu einer Emulsion? Wir haben zur Klärung dieser Frage zunächst aus der Lebertranemulsion das Öl isoliert. Die Isolierung geschah nach der Methode von *Rupp* und *Kropat*.[1] Das aus der Emulsion gewonnene Öl wurde wieder auf Jod, Vitamin A und die Vitamine D_2 und D_3 untersucht. Es stellte sich nun bei den Versuchen heraus, daß obengenannte Reaktionen sowohl bei länger gelagerten Tranen als auch bei frisch gewonnenen Produkten stark positiv ausfielen. Auch die Öle, die wir aus dem gleichen Untersuchungsmaterial und den daraus hergestellten Emulsionen isolierten, zeigten keinerlei Abnahme bezüglich der Reaktionen des Jods und der Vitamine.

Wir betonen allerdings, daß im hiesigen Laboratorium lege artis und mit den modernsten Maschinen gearbeitet wurde.

Zusammenfassung.

1. Das Deutsche Arzneibuch (Ausgabe 6) gibt keine Reaktionen auf Vitamine und Jod in Lebertran an. Bei einer Neuausgabe des Werkes muß dieser Tatsache unbedingt Rechnung getragen werden, zumal das qualitative Untersuchungsverfahren schnell ausgeführt werden kann.

2. Wird Lebertran gut gelagert, so büßt das Produkt wenig an seinem Jod- und Vitamingehalt ein.

3. Bei der kunstgerecht ausgeführten Herstellung von Emulsionen aus Lebertran tritt keine Abnahme der wirksamen Bestandteile ein.

Summary *(L)*.

1. The German Pharmacopea (6th edition) fails to mention any reaction on vitamines and iodine contained in cod-liver oil. This deficiency ought to be righted in a future edition, as these researches are so rapidly accomplished.

2. Cod-liver oil looses very little of its iodine and vitamine values when properly stored.

3. The preparation of emulsions of cod-liver oil according to the proper rules has no effect on its active constituents.

Résumé *(L)*.

1° La pharmacopée allemande (6e édition) ne mentionne aucune réaction de vitamine ou de l'iode contenus dans l'huile de foie de morue. C'est là une lacune qui doit être corrigée dans une prochaine édition, puisque la recherche qualitative peut être effectuée rapidement.

2° Par la mise en stock dans de bonnes conditions, l'huile de foie de morue perd peu de sa teneur en iode et en vitamine.

3° La préparation d'émulsions d'huile de foie de morue selon les règles de l'art n'entraîne aucun affaiblissement de l'activité de la partie active.

[1] *E. Schmidt*, Pharmazeutische Chemie, organischer Teil, Bd. I. Braunschweig 1924.

Aus dem Medizinisch-Chemischen Institut der Universität in Graz.
Vorstand: Prof. Dr. *H. Lieb.*

Über die Titerstellung.

Von
W. Hurka.

(Eingelangt am 7. Februar 1941.)

Die Stellung von Maßflüssigkeiten bietet im allgemeinen keinerlei Schwierigkeiten, nur erfordert sie für das Abwägen der Urtitersubstanzen eine gewisse Zeit; ferner ist zur Stellung von $^1/_{100}$ n-Lösungen eine Mikrowaage unerläßlich. Ich konnte vor kurzem zeigen,[1] daß man das Einwägen der Urtitersubstanz auf eine einzige Einwaage beschränken und dann das Abwägen der Urtitersubstanz durch das viel raschere *Pipettieren* ersetzen kann, eine Tatsache, von der schon seit langem Gebrauch gemacht wird. Untersuchungen haben ergeben, daß dabei die für die Titerstellung geforderte Genauigkeit gewahrt bleibt. In dem Bestreben, bei der Titerstellung sowohl die auszuführenden Handgriffe als auch die anschließende Rechnung noch weiter zu vereinfachen, habe ich folgendes unternommen:

Das Abmessen von Flüssigkeiten mit der geeichten Pipette ist wohl innerhalb der auf dem Eichschein angegebenen Fehlergrenzen möglich, doch sind gewisse individuelle Schwankungen nicht ausschließbar. Ich habe daher das Pipettieren durch das Arbeiten mit der *automatischen Serienpipette*[2] ersetzt. Es ist hier ein völlig verlustfreies Abmessen der Flüssigkeiten möglich, wobei die Flüssigkeitsmengen untereinander infolge der vollständig automatischen Einstellung auf Nullpunkt bzw. Endpunkt stets gleich bleiben. Man kann auf diese Weise Flüssigkeitsmengen innerhalb einer Fehlergrenze von $\pm\, 0{,}1\,^0/_{00}$ ohne weiteres abmessen. Ein weiterer Vorzug gegenüber dem Pipettieren ist, daß das Gerät ein sehr rasches Arbeiten gestattet. Die Tabelle I zeigt die Übereinstimmung der einzelnen Werte untereinander, bzw. die Übereinstimmung mit der angegebenen Kubikzentimeterzahl der Serienpipette laut Eichschein der Firma.

---

[1] *W. Hurka,* Mikrochem. **28**, 293 (1940).

[1] (Ges. gesch.) Sie wird von der Firma Paul Haack schon seit geraumer Zeit hergestellt. — *Fr. Rappaport,* Mikrochemie des Blutes. Wien 1935. S. 181ff.

Tabelle I.

Meßtemperatur 20°.

1. 10,0025,
2. 10,0023,
3. 10,0024,
4. 10,0023,
5. 10,0021.

Die Fehler liegen in der Größenordnung 4×10^{-2} Promille. Nachdem auf diese Art und Weise die Abmessung von Flüssigkeiten außerordentlich genau möglich ist, kann die Stellung eines Titers wie folgt durchgeführt werden.

1. *Stellung einer* $^1/_{100}$ *n-Lauge.* Die Stellung erfolgt nach dem von *F. Pregl* angegebenen Näherungsverfahren.[1] Zur Verwendung gelangt ausgekochtes kohlendioxydfreies Wasser, das absolut neutral sein muß. Da unser destilliertes Wasser immer etwas sauer reagiert, bin ich zum Zwecke der Neutralisation wie folgt vorgegangen: Das Gefäß, in dem das Wasser ausgekocht wird, wird normalerweise mit einem Gummistopfen verschlossen, der ein mit Natronkalk gefülltes Rohr trägt, so daß beim Abkühlen nur kohlendioxydfreie Luft in den Kolben gelangen kann. Würde man nun das im Kolben befindliche Wasser ohne jede weitere Vorsichtsmaßnahme neutralisieren, so erhielte man durch Aufnahme von Kohlendioxyd falsche Werte. Daher versah ich den Gummistopfen mit einer zweiten Bohrung. In diese Bohrung wurde ein Glasrohr (etwa 7 mm Innenweite) mit einem zur Spitze ausgezogenen unteren Ende eingepaßt und im oberen Ende ein mit Quetschhahn verschließbarer Gummischlauch angebracht. Nachdem das Wasser genügend ausgekocht worden war, wurde die Flamme weggezogen und der Kolben sofort mit dem erwähnten Stopfen verschlossen. Nun wurde das vollständige Abkühlen des Wassers abgewartet; sobald das Wasser erkaltet war, wurden Quetschhahn und Gummischlauch entfernt und mittels einer Pipette eine gewisse Menge Indikator (Methylrot) durch das Glasrohr in den Kolben eingebracht, wobei man zweckmäßig mit kohlendioxydfreiem Wasser nachspülte. Nun wurde durch das Glasrohr tropfenweise mittels einer Pipette so lange etwa $^1/_{100}$ n-Natronlauge zugegeben, bis der Neutralpunkt erreicht war.

Als Urtitersubstanz verwendete ich *Kaliumbijodat*,[2] das schon lange zur Stellung von Lauge Anwendung findet. Bezüglich der Größe der Einwaage der Urtitersubstanz gilt folgende Überlegung: Die meisten Mikrobüretten besitzen einen Fassungsraum von 10 ccm. Wird nun die Einwaage so gewählt, daß die *Urtiterlösung* genau $^1/_{100}$ n ist, so beträgt der Verbrauch, wenn man 10 ccm Urtiterlösung mit genau $^1/_{100}$ n-Lauge

[1] *F. Pregl*, Z. analyt. Chem. **67**, 23 (1925).
[2] *I. M. Kolthoff*, Die Maßanalyse II. Berlin 1928. S. 106ff.

zur Reaktion bringt, gerade 10 ccm. Nun stellt man aber die $^1/_{100}$ n-Lauge durch Verdünnen aus einer stärkeren Lauge her (siehe *F. Pregl*, a. a. O.). Daher wird, wenn das Vorratsgefäß für die Urtiterlösung 500 ccm faßt, die Einwaage so gewählt, daß die 500 ccm Urtiterlösung 400 ccm $^1/_{100}$ n-Lauge entsprechen; dann entsprechen 10 ccm Urtiterlösung 8 ccm $^1/_{100}$ n-Lauge. Auf diese Art und Weise ist ein gewisser Spielraum gewonnen worden, so daß man beim Stellen des Titers mit dem Fassungsraum der Mikrobürette auskommt. Die Einwaage beträgt nach dem Gesagten für 500 ccm Kaliumbijodat-Urtiterlösung 1,5598 g. Von dieser Lösung entsprechen 10 ccm genau 8 ccm $^1/_{100}$ n-Lauge. Die Einwaage wird im Wägegläschen durchgeführt und unter den für quantitative Bestimmungen üblichen Maßnahmen in einen amtlich geeichten, 500 ccm fassenden Meßkolben eingebracht. Die Temperatur des zum Auffüllen des Meßkolbens verwendeten Wassers muß der auf dem Eichschein angegebenen entsprechen. Nachdem der Meßkolben bis zur Marke aufgefüllt ist, wird die Urtiterlösung aus dem Meßkolben in das Standgefäß der automatischen Serienpipette gebracht, die selbstverständlich vollkommen trocken sein muß. Nach Auffüllung dieser Serienpipette kann sofort mit der Titerstellung begonnen werden. Es werden der Pipette 10 ccm entnommen, wobei folgende praktische Maßnahme zu beachten ist: Sind die 10 ccm abgeflossen, so fängt man den letzten Tropfen durch Berühren mit der Kolbenwand auf. Dies wird so oft wiederholt, bis sich die Flüssigkeit in dem capillar verengten Teil des Gerätes nicht mehr bewegt. Die Lösung wird während 10 Sekunden im Sieden gehalten und mit der zu stellenden Lauge bis knapp an den Umschlagspunkt titriert. Nach nochmaligem kurzem Aufkochen wird die Titration beendet. Hat man durch Verdünnen der ursprünglich stärkeren Lauge diese schließlich nach dem Näherungsverfahren bis fast $^1/_{100}$ n gebracht und legt man auf eine genau $^1/_{100}$ n-Lösung keinen Wert, so errechnet sich die Normalität der Lauge nach folgender einfacher Formel:

$$\text{Normalität} = 8/\text{ccm verbrauchte Lauge},$$

$$\log \text{Normalität} = \log 8 - \log \text{ccm verbrauchte Lauge}.$$

Tabelle II.

Verbrauchte Lauge ccm	Normalität: log Faktor	Normalität	Stellung durch Einwaage
7,60	0,02228—2	0,01052	Normalität:
7,61	0,02171—2	0,01051	0,01053
7,60	0,02228—2	0,01052	log Normalität:
7,60	0,02228—2	0,01052	0,02245—2
7,61	0,02171—2	0,01051	

Auf diese Art und Weise ist die Rechnung auf ein Minimum reduziert. Die Tabelle II zeigt die Übereinstimmung zwischen der Titerstellung mittels Einwaage und beim Arbeiten mit der Serienpipette.

Kaliumbijodat kann auch zur Titerstellung von *Natriumthiosulfatlösungen* verwendet werden. In diesem Falle ist jedoch die Einwaage zu ändern. Sie beträgt $0{,}1299_8$ g für 500 ccm Urtiterlösung. Der Faktor wird nach der oben angegebenen Formel berechnet.

Die Titerstellung wird in der Weise durchgeführt, daß 10 ccm der Serienpipette entnommen werden. Dann werden 5 ccm 2 n-Schwefelsäure und hierauf 5 ccm einer 10%igen Kaliumjodidlösung hinzugefügt. Man arbeitet in einem Kolben mit Schliffstopfen. Nach der Zugabe der Kaliumjodidlösung wird 5 Minuten gewartet und dann titriert. Kurz vor der Entfärbung der braunen Lösung wird 0,1%ige Stärkelösung hinzugesetzt und in langsamer Tropfenfolge zu Ende titriert.

In besonderen Fällen wird man die Thiosulfatlösung nicht mit Bijodat, sondern mit Kaliumjodid als Urtitersubstanz stellen. Dies ist vor allem dann von Vorteil,[1] wenn in jodhaltigen Lösungen das Jod nach Oxydation in essigsaurem Medium mit Brom zu Jodat in üblicher Weise titrimetrisch bestimmt wird. (Nähere Einzelheiten in oben zitierter Arbeit.) Für 500 ccm Urtiterlösung werden $0{,}1106_8$ g Kaliumjodid eingewogen.

Die Titerstellung wird dann in der Weise durchgeführt, daß 10 ccm Urtiterlösung der Serienpipette entnommen und in einen Erlenmeyerkolben mit Schliff eingebracht werden. Diese 10 ccm werden nun der Reihe nach mit 5 ccm 20%iger Natriumacetatlösung, einer Auflösung von 3 Tropfen Brom in 4 ccm 10%iger Natriumacetat-Eisessig-Lösung versetzt, und dann wird eine halbe Minute gewartet. Nun wird Ameisensäure so lange hinzugefügt, bis das überschüssige Brom verbraucht ist, was daran erkannt werden kann, daß 1 Tropfen Methylrot nicht mehr zerstört wird. Nun werden 2 ccm 10%iger Kaliumjodidlösung und hierauf 5 ccm 2 n-Schwefelsäure hinzugefügt und der Schliffkolben verschlossen. Nach 5 Minuten Wartezeit wird in üblicher Weise titriert.

Bei der Titerstellung einer $^1/_{100}$ *n-Permanganatlösung* gehe ich wie folgt vor: Es werden zunächst 500 ccm Urtiterlösung bereitet, die $0{,}2679_9$ g Natriumoxalat gelöst enthalten.

Durch Einwägen von Kaliumpermanganat und Auflösen in ausgekochtem Wasser, dem vorher eine Spur Kaliumpermanganat zugesetzt wurde, stellt man sich eine etwas stärker als $^1/_{100}$ n-Permanganatlösung her und bestimmt sie nach dem Näherungsverfahren. Der Vorgang der Titerstellung ist wie folgt zu beschreiben: 10 ccm Urtiterlösung + 2 ccm 2 n-Schwefelsäure werden auf etwa 70° erhitzt und mit Kaliumpermanganat bis zur ersten bleibenden Rosafärbung titriert: Berechnung des Faktors nach der vorhin angegebenen Formel.

---

[1] *W. Hurka*, Mikrochem. 28, 294 (1940).

Wenn eine neue Meßpipette in Gebrauch genommen wird, so vergewissere man sich gegebenenfalls, ob tatsächlich bei der auf dem Gerät angegebenen Temperatur 10 ccm entnommen werden können. Man geht dabei wie folgt vor: Das Gerät wird auf die Eichtemperatur gebracht, hierauf entnimmt man ihm 10 ccm. Diese 10 ccm werden in ein Wägegläschen mit Schliff abgefüllt, das Wägegläschen verschlossen, auf die Waage gebracht und nach 30 Minuten Temperaturausgleich gewogen. Dabei wird die Temperatur des Waageninnern notiert. Bezüglich der Berechnung der bei einer bestimmten Temperatur (15 bis 20° C) tatsächlich entnommenen Kubikzentimeteranzahl verweise ich auf *Küster-Thiels* logarithmische Rechentafeln Nr. 14 (46. bis 50. Aufl.).

$$K\text{-Faktor} = \frac{\text{wahres Gewicht (B)}}{\text{gefundenes Gewicht (A)}}$$

Die Handhabung der Tabelle, die zur Nacheichung der automatischen Serienpipette Anwendung findet, ist folgende: Bei einer bestimmten Temperatur wurde das Gewicht *A* (gefundenes Gewicht) ermittelt. Für diese Temperatur ist aber das wahre Gewicht *B* aus *Küster-Thiels* Tabelle Nr. 14 zu entnehmen. *B/A* ergibt den sog. *K*-Faktor. Dieser Faktor wird auf dem Standgefäß vermerkt; die Einwaage an Kaliumbijodat, Kaliumjodid oder Natriumoxalat wird mit diesem Faktor multipliziert und das auf diese Weise ermittelte Gewicht der Urtitersubstanzen als Einwaage genommen. Dadurch ist eine gegebenenfalls vorhandene Ungenauigkeit der Serienpipette, die sich in der Größenordnung von $0{,}1‰$ bewegen kann, ausgeschaltet. Dieser *K*-Faktor gilt für ein und dieselbe Serienpipette und muß immer bei Bestimmung nach diesem Verfahren in Anwendung gebracht werden. In den meisten Fällen stimmt das wahre Gewicht mit dem gefundenen überein, so daß eine derartige Korrektur entfällt.

Die Größe der Einwaage ergibt sich also unter Berücksichtigung aller in Frage kommenden Umstände aus folgender Tabelle.

Tabelle III.

500-ccm-Standgefäße, $^1/_{100}$ n-Lösung, 10-ccm-Pipette

$^1/_{100}$ n-Lauge mit Kaliumbijodat	$1{,}5598 \times K$
$^1/_{100}$ n-Thiosulfat mit Kaliumbijodat	$0{,}1299_8 \times K$
$^1/_{100}$ n-Thiosulfat mit Kaliumjodid nach *Hurka*	$0{,}1106_8 \times K$
$^1/_{100}$ n-Kaliumpermanganat mit Natriumoxalat	$0{,}2679_9 \times K$

Bei der vorliegenden Arbeit handelt es sich um eine Zusammenstellung wohlbekannter Einzelheiten, die in dieser Form einem größeren Kreis von Fachgenossen zugänglich gemacht werden soll, um die Titerstellung mit Hilfe von oftmaligen Einwaagen der Urtitersubstanzen durch die Anwendung der *Urtiterlösungen* und der *Serienpipette* zu ersetzen.

Zusammenfassung.

1. Es wird ein Verfahren beschrieben, das mit Hilfe von Urtiterlösungen und einer Serienpipette die rasche Stellung von $^1/_{100}$ n-Lauge, Natriumthiosulfat- und Kaliumpermanganatlösung zeigt.

2. Die Genauigkeit dieser Titerstellung wird an Hand von Tabellen mit der der üblichen Verfahren verglichen.

3. Es wird eine einfache Formel angewendet:

Normalität = 8/Anzahl der gefundenen Kubikzentimeter,

die eine schnelle Berechnung der Normalität des Titers ermöglicht.

Summary *(L)*.

1. The author describes, how by means of standard titration substances and an automatic series pipette, it is possible to adjust rapidly n/100 alcali, sodium thiosulfate and potassium permanganate solutions.

2. The precision of these titres is compared with that obtained by the usual methods.

3. A simple formula is used:

Normality = 8/number of cubic centimeters found

which makes possible a rapid calculation of the normality.

Résumé *(W)*.

1° On donne la description d'un procédé qui permet, à l'aide d'une solution étalon et d'une pipette en série, de déterminer rapidement des solutions n/100 d'alcali, de thiosulfate ou de permanganate.

2° L'exactitude de la détermination de ces titres est comparée (dans quelques tableaux) à celle que l'on obtient avec les méthodes ordinaires.

3° La formule simple:

Normalité = 8/nombre de centimètre cube trouvé,

donne, par un calcul rapide, la normalité du titre.

Aus dem Medizinisch-Chemischen Institut der Universität in Graz.
Vorstand: Prof. Dr. *H. Lieb.*

Über die Acetylbestimmung.

Von

W. Hurka und H. Lieb.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 7. Februar 1941.)

Zur mikroanalytischen Bestimmung der Acetylgruppe in organischen Verbindungen sind mehrere Methoden ausgearbeitet worden, die bei einiger Übung gute Werte liefern. Trotzdem erscheint das Problem noch nicht restlos gelöst, da sich bei verschiedenen Methoden immer wieder gewisse Schwierigkeiten ergeben. Sie machen sich insbesondere dann bemerkbar, wenn nur gelegentlich Acetylbestimmungen durchzuführen sind. Wir haben uns daher bemüht, eine Methode zu schaffen, die es auch dem weniger Geübten gestattet, in kurzer Zeit sichere Werte zu erhalten.

Von den bisher ausgearbeiteten Verfahren verwenden *F. Kögl* und *I. Postowski*[1] Bariumhydroxyd als Verseifungsmittel, während *K. Freudenberg* und *E. Weber*[2] (vgl. auch *K. Freudenberg* und *M. Harder*[3]), *F. Pregl* und *A. Soltys*,[4] *A. Friedrich* und *S. Rapoport*,[5] *A. Elek* und *R. A. Harte*[6] und teilweise auch *R. Kuhn* und *H. Roth*[7] mit *p*-Toluolsulfosäure verseifen. *F. v. Viditz*[8] benützt als Verseifungsmittel die starke 7-basische Phosphorwolframsäure.

Bei allen Methoden, die mit *p*-Toluolsulfosäure verseifen, muß das entstehende Schwefeldioxyd ausgeschaltet werden, um bei der Schlußtitration keine zu hohen Acetylwerte zu erhalten. Bei der Methode von

---

[1] *F. Kögl* und *I. Postowski*, Liebigs Ann. Chem. **440**, 34 (1924).
[2] *K. Freudenberg* und *E. Weber*, Z. angew. Chem. **38**, 280 (1925).
[3] *K. Freudenberg* und *M. Harder*, Liebigs Ann. Chem. **433**, 230 (1923).
[4] *F. Pregl* und *A. Soltys*, Mikrochem. **7**, 1 (1929).
[5] *A. Friedrich* und *S. Rapoport*, Biochem. Z. **251**, 432 (1932).
[6] *A. Elek* und *R. A. Harte*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **8**, 267 (1936).
[7] *R. Kuhn* und *H. Roth*, Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1274 (1933).
[8] *F. v. Viditz*, Mikrochim. Acta (Wien) **1**, 326 (1937).

K. Freudenberg und *E. Weber* (a. a. O.) wird dies dadurch erreicht, daß im Reaktionsgefäß die Temperatur des siedenden Alkohols nie überschritten wird und daher die Bildung von Schwefeldioxyd aus *p*-Toluolsulfosäure überhaupt unterbleibt. Diese sehr gute Methode bedarf jedoch eines auf diese Bestimmung besonders geschulten Analytikers und außerdem ist die Apparatur etwas kompliziert und kostspielig. *F. Pregl* und *A. Soltys* (a. a. O.) schalten das störende Schwefeldioxyd dadurch aus, daß sie die sauren Dämpfe durch ein U-Rohr leiten, das mit Glaskügelchen gefüllt ist, die mit primärem Kaliumphosphat benetzt sind und dadurch das Schwefeldioxyd binden. Die Apparatur, die in ihrer Einfachheit sehr anspricht, hat aber eine Fehlerquelle darin, daß unter Umständen staubfein aufgetrocknetes Kaliumphosphat im Vakuum spurenweise aus dem U-Rohr in das Kühlrohr mitgerissen wird, in die Vorlage gelangt und dann die Ursache für zu hohe Essigsäurewerte ist. Die verschiedenen Verbesserungen durch Zwischenschalten von Glaswolle (*Pregl-Soltys*) bzw. von Wattebäuschchen (*Friedrich-Rapoport*) lieferten keine absolute Abhilfe. Dies stellten insbesondere *Friedrich* und *Rapoport* fest, und dieser Befund stimmt mit unseren eigenen Erfahrungen überein. Die vorerwähnten Autoren umgehen diese Schwierigkeit dadurch, daß sie die gebildete Essigsäure statt in $^1/_{100}$ n-Natronlauge in $^1/_{100}$ n-Jodlösung unter Eiskühlung absorbieren. Hierbei wird durch die schweflige Säure Jod verbraucht und dadurch die schweflige Säure bestimmt. *Elek-Harte* haben diese Methode von *Friedrich-Rapoport* übernommen. *R. Kuhn* und *H. Roth* berücksichtigen endlich in den Fällen, in denen sie mit *p*-Toluolsulfosäure verseifen, das gebildete Schwefeldioxyd überhaupt nicht, da nach ihren Untersuchungen beim Kochen des Destillats das Schwefeldioxyd und das Kohlendioxyd quantitativ ausgetrieben werden.

Wir haben versucht, den Apparat von *Pregl-Soltys* so abzuändern, daß die Nachteile, die bei der Verseifung mit *p*-Toluolsulfosäure bestehen, vollständig ausgeschlossen werden. Dabei wurde auch eine Vereinfachung der Apparatur und eine Abkürzung der Bestimmungszeit erreicht.

Prinzip der Methode.

Die Verseifung wird mit einer 25%igen wäßrigen Lösung von *p*-Toluolsulfosäure durchgeführt. Die gebildete Essigsäure und das von der Zersetzung der *p*-Toluolsulfosäure herrührende Schwefeldioxyd werden in $^1/_{100}$ n-Natronlauge aufgefangen. Hierauf wird in der Hitze die von der Gesamtmenge der Säure (Essigsäure + schweflige Säure) nicht verbrauchte Natronlauge unter Anwendung des Gemisches Thymolblau-Phenolphthalein als Indikator mit $^1/_{100}$ n-Salzsäure neutralisiert. Nun werden 5 ccm einer $^1/_{100}$ n-Jodlösung zugesetzt und mit $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung zurücktitriert.

Apparatur.

Die Apparatur besteht mit Ausnahme des Absorptionskölbchens (*V*) und des Kühlrohres, die aus Quarz geblasen sind, aus Jenaer Glas.[1]

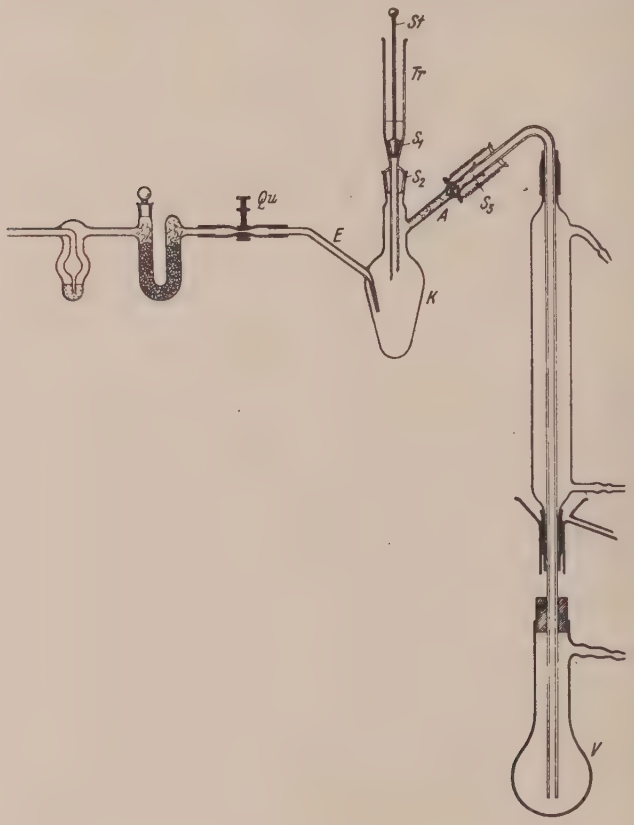


Abb. 1. $^1/_4$ d. nat. Gr.

Das Reaktionskölbchen (*K*) (etwa 28 ccm) besitzt zwei Schliffe. Es ist durch das Einleitungsrohr (*E*) mit einem Blasenzähler mit Natronkalkrohr verbunden. Das Einleitungsrohr (*E*) ist im Kölbchen (*K*) zu einer kurzen dickwandigen Capillare ausgezogen. Die Capillare soll so beschaffen sein, daß bei einem Vakuum von 12 bis 15 mm Hg und vollständig offenem Quetschhahn (*Qu*) maximal etwa 15 bis 20 Blasen den Blasenzähler pas-

[1] Wir haben vergeblich versucht, das Absorptionskölbchen aus Quarz durch eines aus Jenaer Geräteglas zu ersetzen. Die erhaltenen Werte fielen auch nach langem Ausdämpfen stets zu hoch aus.

sieren können. Die Capillare darf nicht bis zum Boden des Reaktionsgefäßes reichen, da sonst Reaktionsflüssigkeit zurücksteigt und aus der Capillare nicht mehr restlos zurückgebracht werden kann. Der Schliff (S_2) dient zur Aufnahme des Schlifftrichters (Tr) mit Schliffstab (St), der an seinem unteren Ende den Schliff (S_1) trägt. Zum Dichten des Schliffes (S_2) wird am oberen Rande ganz wenig Hahnfett angebracht. Der dritte Schliff (S_3) stellt die Verbindung mit dem Kühler her. Der Schliff (S_1) wird mit Wasser, der Schliff (S_3) an seinem von der Apparatur entfernten Rande mit wenig Hahnfett gedichtet. Am unteren Teil des Kühlers ist ein beweglicher, vakuumdichter Gummistopfen angebracht, auf dem das Absorptionskölbchen aus Quarz (V) sitzt. Durch Hochdrehen des Gummistopfens samt Quarzkölbchen wird erreicht, daß das Einleitungsrohr (Kühlrohr) in die Absorptionsflüssigkeit taucht. An das Kölbchen ist eine Druckflasche mit Manometer angeschaltet. Um die Verbindung mit der Außenluft herzustellen, ist ein T-Stück mit Quetschhahn zwischengeschaltet. Zwischen diesem und der Druckflasche ist ein zweiter Quetschhahn angebracht. Der erforderliche Druck beträgt 15 bis 30 mm Hg. Der Quetschhahn Qu beim Kölbchen K, der zur Regulierung der Gasgeschwindigkeit dient, ist durch einen kleinen Asbestschirm vor der Wärmestrahlung des Bunsenbrenners geschützt. Dieser Asbestschirm ist notwendig, weil infolge der Wärmestrahlung des Brenners der Quetschhahn nie genaue Einstellung bewahrte und daher eine konstante Blasenzahl nicht erreicht werden konnte. Das Reaktionskölbchen taucht bis zu den Ansätzen in ein Wasserbad, das mit einer Niveauregelung versehen ist.

Reinigung der Apparatur: Sämtliche Teile werden durch Ausdämpfen gereinigt und dann im Trockenschrank getrocknet. Für das Kühlrohr genügt ein Durchspülen mit Wasser und nachfolgendes Trocknen an der Wasserstrahlpumpe.

Reagenzien.

1. $^1/_{100}$ n-Salzsäure (Bürette);
2. $^1/_{100}$ n-Natronlauge (Bürette);
3. $^1/_{100}$ n-Jodlösung (5-ccm-Pipette);
4. $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung (Bürette);
5. Alkoholische Thymolblau-Phenolphthaleinlösung:

1 Teil Thymolblau, 0,1%ig, in 50%igem Alkohol, 3 Teile Phenolphthalein 0,1%ig in 50%igem Alkohol. Farbe im sauren Gebiet gelb, im alkalischen violett;[1]

6. 1%ige Stärkelösung;[2]

---

[1] *I. M. Kolthoff,* Die Maßanalyse II. Berlin 1928. S. 65.

[2] Bereitung, s. *W. Hurka,* Mikrochem. **28**, 296 (1940).

7. 25%ige wäßrige Lösung von *p*-Toluolsulfosäure;
8. kohlendioxydfreies Wasser in Spritzflasche mit Natronkalkrohr.

Die Ausführung der Bestimmung.

Die zu analysierende Substanz wird mit dem langen Wägestäbchen nach *H. Lieb* und *H. G. Krainick*[1] eingewogen. Zur Verwendung gelangen je nach dem Acetylgehalt 4 bis 7 mg Substanz. Nun wird das Reaktionskölbchen mit den gereinigten und getrockneten Glaskugeln bis zum Hals vollgefüllt. In den zum Kühler führenden Ansatz des Reaktionskölbchens wird ein Pfropfen aus Quarzwolle, der das ganze Ansatzrohr (*A*) ausfüllt, fest eingepreßt, um ein Überkriechen oder Überspritzen des Verseifungsmittels sicher zu verhindern. Dieser Quarzpfropf bleibt immer in dem Ansatzrohr und wird durch Durchsaugen von Wasser gereinigt. Der Zusammenbau der Apparatur ist aus der Abbildung zu entnehmen. Die Vorlage wird nun mit der entsprechenden Menge $^1/_{100}$ n-Natronlauge, gewöhnlich 7 bis 8 ccm, versetzt, worauf man 10 Tropfen des Indikatorgemisches hinzufügt und das Kölbchen auf den Gummistopfen fest aufdreht. Während der Verseifung soll das Kühlrohr 2 bis 3 cm von der Oberfläche der Lauge entfernt sein. Der Quetschhahn (*Qu*) bleibt geschlossen, Vakuum wird nicht angelegt.

Nun werden folgende Handgriffe ausgeführt:

Einfüllen von 1 ccm 25%iger *p*-Toluolsulfosäure in den Schlifftrichter (Marke); Einsetzen des Schliffstabes und Dichten mit Wasser.

Erhitzen des Wasserbades. Vom ersten Sieden an bei über Sauerstoff gebundenem Acetyl 20 Minuten, bei über Stickstoff gebundenem Acetyl 40 bis 90 Minuten sieden lassen.

Nach dieser Zeit Wegstellen des Brenners vom Wasserbad, Abhebern des heißen Wassers und Zufließenlassen von kaltem Wasser. Reaktionsgefäß 5 Minuten auskühlen lassen.

Eintauchen des Kühlrohres, *vorsichtiges* und *langsames* Einschalten des Vakuums. Das Einschalten des Vakuums erfolgt in der Weise, daß zunächst der Quetschhahn, der sich zwischen der Druckflasche und dem T-Stück befindet, vollständig geschlossen wird. Nachdem volles Vakuum erreicht ist, wird die Verbindung mit der Außenluft, die durch das T-Stück gegeben ist, aufgehoben. Jetzt wird *vorsichtig* der zwischen Druckflasche und T-Stück befindliche Quetschhahn geöffnet und *langsam* in der Apparatur volles Vakuum erzeugt. Dabei darf die Vorlage maximal eine Blase pro Sekunde passieren.

Neuerliches Erhitzen des Wasserbades; 10 Minuten im Sieden erhalten. Bunsenbrenner wegstellen, Abhebern des heißen Wassers und Zufließenlassen von kaltem Wasser, 5 Minuten auskühlen lassen.

---

[1] *H. Lieb* und *H. G. Krainick*, Mikrochem. **9**, 367 (1931).

Einfüllen von 1 ccm Wasser in den Schlifftrichter (Marke); durch vorsichtiges Herausdrehen des Schliffstabes, ohne das Vakuum zu unterbrechen, die Wassermenge in das Kölbchen fließen lassen.

Letztes Erhitzen des Wasserbades und 10 Minuten lang im Sieden erhalten.

Herausdrehen des Einleitungsrohres aus der Natronlauge, bis dieses etwa 3 cm über der Lauge steht.

Durch vorsichtiges Öffnen des Quetschhahnes am T-Stück Vakuum in der Apparatur aufheben.

Apparatur auseinandernehmen; das Kölbchen bleibt zunächst am Kühler.

Kühler schrägstellen und mit möglichst wenig destilliertem, ausgekochtem, kohlendioxydfreiem Wasser ausspülen.

Kölbchen abnehmen, Einleitungsrohr außen abspülen.

Titrationen.

Die vorgelegte $^1/_{100}$ n-Lauge wird mit $^1/_{100}$ n-Salzsäure in der Kälte bis zur Gelbfärbung titriert. Hierauf wird 1 ccm Salzsäure hinzugelassen, die Flüssigkeit durch 8 Sekunden im Sieden erhalten und mit Lauge auf die erste Violettfärbung zurücktitriert. Diese Operation wird ein zweites Mal wiederholt, die Werte müssen untereinander absolut stimmen. Nun wird die Lösung abgekühlt, 2 ccm $^1/_{100}$ n-Salzsäure hinzugefügt und mittels einer Pipette 5 ccm $^1/_{100}$ n-Jodlösung eingebracht. Durch Umschwenken der Lösung wird eine gleichmäßige Verteilung erzielt und nach 5 Minuten die Jodlösung mit $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung (Stärke als Indikator) auf die gelbe Farbe des Indikatorgemisches zurücktitriert.

Es ist wesentlich, daß die hier angeführten Punkte genauestens eingehalten werden, da nur auf diese Art sichere Werte erhalten werden können.

Berechnung.

Um aus dem Lauge- bzw. Säureverbrauch und aus dem Jod- bzw. Thiosulfatverbrauch die Menge der allein von der Essigsäure verbrauchten Lauge zu berechnen, verfährt man wie folgt: Von dem Gesamtverbrauch an $^1/_{100}$ n-Lauge werden die insgesamt verbrauchten $^1/_{100}$ n-Kubikzentimeter Salzsäure abgezogen. Die Differenz sei a. Nun werden ebenfalls von den 5 ccm $^1/_{100}$ n-Jodlösung die Kubikzentimeter verbrauchter $^1/_{100}$ n-Thiosulfatlösung abgezogen. Diese Differenz ergibt den Wert b. Da die Reaktion zwischen der Jodlösung und der schwefligen Säure nach der Gleichung $H_2SO_3 + J_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2\,HJ$ erfolgt, also von einem Äquivalent schweflige Säure ein Äquivalent Jod verbraucht wird, kann man durch einfache Subtraktion des Wertes $a - b = c$ die von der Essigsäure verbrauchte Natronlauge berechnen. 1 ccm $^1/_{100}$ n-

Natronlauge entspricht 0,4304 mg CH_3CO = Acetylfaktor. log Prozent Acetyl = log c + log 0,4304 + (1 — log Einwaage).[1]

Da beim Arbeiten mit Phosphorwolframsäure nach *v. Viditz* (a. a. O.) keine flüchtigen Säuren entstehen und damit eine zweite Titration entfallen würde, unternehmen wir Versuche mit Phosphorwolframsäure als Verseifungsmittel, über die demnächst berichtet wird.

Zum Abschluß sei erwähnt, daß die Acetylbestimmung so lange kein Anrecht auf absolute Genauigkeit besitzt, als die Kohlensäure durch Kochen vor der Titration der Essigsäure entfernt werden muß.

Beleganalysen:

Acetylsalicylsäure:	%	gefunden	24,00,	berechnet	23,88,
Acetylsalicylsäure:	%	„	23,94,	„	23,88,
Octaacetylcellobiose:	%	„	50,99,	„	50,74,
Octaacetylcellobiose:	%	„	50,81,	„	50,74,
Acetanilid:	%	„	31,64,	„	31,85,
Acetanilid:	%	„	31,67,	„	31,85.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Vereinfachung der Mikro-Acetylbestimmung beschrieben.

2. Das bei Verwendung von *p*-Toluolsulfosäure als Verseifungsmittel entstehende Schwefeldioxyd wird durch jodometrische Titration ausgeschlossen.

3. Auf Versuche, in dieser Apparatur mit Phosphorwolframsäure zu verseifen, wird hingewiesen.

Summary *(L)*.

1. A simplified micro determination of acetyl is described.

2. During saponification *p*-toluene sulfonic acid is a source of sulfur dioxide which is excluded by iodometric titration.

3. It is tried to use phosphotungstic acid as saponification agent in the same apparatus.

Résumé *(L)*.

1° Il est décrit une méthode simplifiée de dosage du microacétyle.

2° L'emploi d'acide *p*-toluène sulfonique comme moyen de saponification donne lieu à de l'anhydride sulfureux qui est exclu par titrage iodométrique.

3° Dans le même appareil il est tenté de saponifier par l'acide phosphotungstique.

[1] Die Formel gilt für log Acetylfaktor = 0,63387.

Contribution from the Analytical Laboratories of Fordham University, New York, N. Y.

Studies on the Application of Salts of Complex Cations to Microscopic Detection of Anions

XIII. Triethylenediaminocobaltic Chloride[1]

By

W. A. Hynes and **L. K. Yanowski**

With 6 figures

(Received February 11, 1941)

The orange triethylenediaminocobaltic chloride,

$$[Co(C_2H_4(NH_2)_2)_3]Cl_3 \cdot 3\,H_2O,$$

used in this study was prepared essentially according to the method of *Jörgensen*,[2] no attempt being made to separate the optical antipodes. The salt was analyzed for nitrogen by the micro *Dumas* method[3] and the amounts found were 21,00% and 20,99%—theoretical, 21,03%.

A 0,1 M solution of the reagent was used in carrying out the tests, the technique being the same as that described previously.[4] For purposes of comparison, a drop of this solution was partially evaporated on a slide; long irregular rods separated, Fig. 1. It might be mentioned here that although the solid appears similar in color to the analogous hexammino (luteo) salt, the appearance of the crystals under the microscope is quite different. In addition, this compound, within the time limit set, is not nearly as reactive as the luteo chloride.

Xanthate ion: The test solution contained approximately 1% of anion (17,4 mg. of $C_2H_5OCS_2K$/ml.). On reaction of one drop of the test solution with one drop of reagent, there was an immediate appearance of bundles of needles, Fig. 2. When diluted to 0,5%, these appeared in about 6 minutes. L. I.: — 0,1 mg. of $C_2H_5OCS_2^-$.

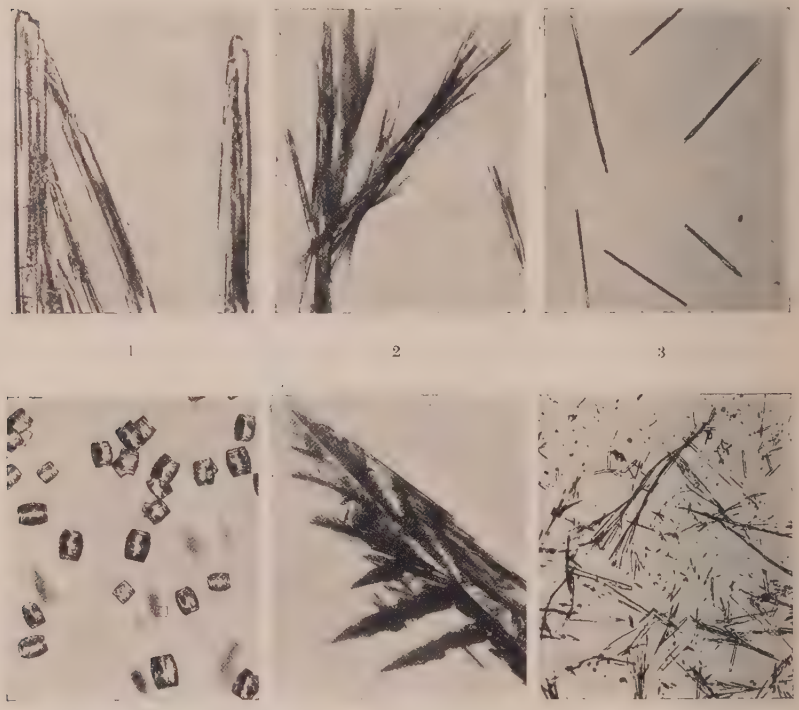
[1] Acknowledgement is made to the Works Progress Administration for the City of New York for assistance rendered under Project No. 465-97-3-120.

[2] *S. M. Jörgensen*, J. prakt. Chem. (2), **39**, 8 (1889).

[3] We wish to thank Mr. *J. Alicino* for the micro analyses.

[4] *W. A. Hynes* and *L. K. Yanowski*, Mikrochem. **23**, 1 (1937).

Cobaltinitrite ion: A solution containing 1% of anion (11,8 mg. of $Na_3Co(NO_2)_6$/ml.) reacted immediately to form needles shown in Fig. 3. These developed rather slowly, attaining maximum size in about 5 minutes. L. I.: — 0,2 mg. of $Co(NO_2)_6^{---}$.



Explanation of Plate

Tests with triethylenediaminocobaltic chloride:[1]
1. Reagent alone, 100×; 2. Xanthate, 100×; 3. Cobaltinitrite, 100×;
4. Orthovanadate, 100×; 5. Ferricyanide, 20×; 6. Ferrocyanide, 20×

Orthovanadate ion: A 1% solution of anion (16 mg. of Na_3VO_4/ml.) immediately formed a heavy turbidity. After 5 minutes, when examined under a cover slip, crystals appeared as shown in Fig. 4. When diluted to contain 0,5% of anion, the turbidity was apparent, but no crystals were formed within the time allowance of 10 minutes. The L. I. was thus taken as 0,2 mg. of VO_4^{---}.

Ferricyanide ion: A 0,5% solution of anion (6,75 mg. of $K_3Fe(CN)_6$/ml.)

[1] We are deeply grateful to Agfa-Ansco Corp., Binghamton, N. Y., for the photographic materials used in this study.

reacted in 8 minutes to form branched twins as in Fig. 5. At a dilution of 0,17% of anion, crystals appeared in 9 minutes. L. I.: — 0,07 mg. of $Fe(CN)_6^{---}$.

Ferrocyanide ion: An approximately 0,2% solution of the anion (4 mg. of $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3\,H_2O$/ml.) gave an immediate formation of fine tablets. When diluted to 0,02% of anion, the crystals were formed immediately but were few in number, and on further dilution could not be obtained within the specified time limit. L. I.: — 3 γ of $Fe(CN)_6^{----}$.

Although crystals were obtained with oxalic acid and the alkali metal salts of the oxalate, perchlorate and silicate anions, they were considered non-characteristic owing to their close resemblance to either the test substance or the reagent.

Turbidities of varying densities were obtained with phosphomolybdic, phosphotungstic and silicotungstic acids, dipicrylamine and with the alkali metal salts of the following anions:—hexametaphosphate, metavanadate, paratungstate, permanganate, phosphomolybdate, phosphotungstate, tellurate and tellurite. In this connection, it must be mentioned that ammonium molybdate gave a turbidity while none was obtained with sodium molybdate.

No reactions were obtained with benzoic, boric, citric, formic, malic, malonic, naphthionic, salicylic, succinic, sulfanilic, sulfosalicylic, tartaric or uric acids, or with the alkali metal salts ot the following anions:— acetate, azide, benzoate, bicarbonate, bifluoride, bisulfate, bisulfite, bitartrate, borotartrate, bromate, bromide, carbonate, chlorate, chromate, citrate, dithionate, fluoride, fluosilicate, formate, hypophosphite, iodate, iodide, metaborate, nitrate, nitrite, nitroprusside, orthoarsenate, orthoarsenite, secondary and tertiary orthophosphate, persulfate, pyroantimonate, pyrophosphate, salicylate, selenate, selenite, succinate, sulfate, sulfite, tartrate, tetraborate, thiocyanate, thiosulfate and tungstate: Although no crystalline reaction products were obtained with alkali metal salts of the biniodate or dichromate ions, a marked gas evolution was noticeable with these substances.

We would recommend this substance as a reagent particularly for the ferricyanide ion and for the detection of orthovanadate and xanthate ions in solutions which are not too dilute. Although the reagent is more sensitive for the ferrocyanide than for the other anions mentioned, the precipitate is not as readily recognizable by the beginner.

Summary

Crystalline reaction products have been obtained when triethylenediaminocobaltic chloride is allowed to react with solutions containing cobaltinitrite, ferricyanide, ferrocyanide, orthovanadate and xanthate ions. Of these, the reaction product obtained with the ferricyanide ion

is recommended as the most sensitive and characteristic, while those with the orthovanadate and xanthate ions, while not so sensitive, are equally characteristic. The reagent is most sensitive with the ferrocyanide ion but the reaction product is not quite as characteristic as in the case of the ferricyanide.

Zusammenfassung.

Bei der Reaktion von Triäthylendiamin-kobalt(III)-chlorid mit Lösungen, die Kobalt(III)-nitrit, Eisen(III)-cyanid-, Eisen(II)-cyanid-, Orthovanadat- und Xanthat-Ion enthalten, wurden kristalline Reaktionsprodukte erzielt. Von diesen ist das mit Eisen(III)-cyanid entstandene Reaktionsprodukt das empfindlichste und charakteristischeste, während die Reaktionsprodukte mit Orthovanadat- und Xanthat-Ion zwar nicht so empfindlich, jedoch gleichermaßen charakteristisch sind. Das Reagens reagiert am empfindlichsten mit Eisen(II)-cyanid-Ion, doch ist dieses Reaktionsprodukt nicht ganz so charakteristisch wie das mit Eisen(III)-cyanid erhaltene.

Résumé *(W)*.

On obtient des produits de réaction cristallisés en faisant agir le chlorure de triéthylènediaminocobalt sur des solutions contenant des ions cobaltinitrites, ferrocyanures, ferricyanures, orthovanadates et xanthates. Parmi ceux-ci, le produit de la réaction de l'ion ferricyanhydrique permet l'identification la plus sensible et la plus caractéristique tandis que les produits de réaction des ions orthovanadique et xanthique, bien que moins sensibles sont également caractéristiques. Le réactif est très sensible vis-à-vis de l'ion ferrocyanhydrique; mais le produit de réaction n'est pas tout à fait aussi caractéristique que celui du ferricyanure.

Aus dem Chemischen Laboratorium der Stadtapotheke Ronneburg.
Vorstand: *F. Fink.*

Über Secale cornutum.

Von

E. Funck und **F. Fink.**

(Eingelangt am 14. Februar 1941.)

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, daß die medizinische Verordnung oben genannter Droge und mancher aus ihr hergestellter Präparate (z. B. Extract. Secal. fluid.) seitens der Ärzte stark nachgelassen und vielerorts überhaupt aufgehört hat. Wenn auch allerlei Gründe für diese Tatsache — der jeder Praktiker beistimmen wird — ins Feld geführt werden, so muß sich der Fachmann doch immer wieder die Frage vorlegen: Liegt diese Erscheinung doch nicht vielleicht an der Droge selbst, bzw. an den aus ihr hergestellten Präparaten? Spielen z. B. Aufbewahrung, mechanische Verarbeitung und anderes mehr eine Rolle? Denn man kann tatsächlich nicht bestreiten, daß am Krankenbett, vor allem mit dem Fluidextrakt, Versager vorgekommen sind.

Wir haben nun ein ausgezeichnetes Mutterkorn, das von uns selbst gesammelt wurde und allen Anforderungen des Deutschen Arzneibuches genügte,[1] eingehend geprüft und von einem der Verfasser wurde aus diesem Material nach dem modernen Evakulatorverfahren ein Fluidextrakt hergestellt. Nun zeigte sich folgendes: Während die Droge die bekannte Blaufärbung mit Eisenchlorid, Essigsäure und Schwefelsäure gab,[2] fiel diese — durch Ergotamin bedingte Reaktion — bei dem Fluidextrakt negativ aus. Ein genauestens hergestelltes Infus. Secal. cornut. gab jedoch wieder die obengenannte Ergotaminreaktion. Bemerken möchten wir hier, daß auch biologische Versuche in den Bereich unserer Untersuchungen eingeschaltet wurden.

Ungeheuer groß ist die Zahl der Literaturangaben über die wirksamen Bestandteile des Mutterkornes. Einer der Verfasser[3] hat z. B. 1911 über

[1] Deutsches Arzneibuch, Ausgabe 6.

[2] *M. Biechele* und *R. Brieger*, Untersuchungen der D. A. B. 6-Arzneimittel. Berlin 1929.

[3] *E. Funck*, Zbl. Pharmaz. H. 9 (1911) (Blatt erscheint nicht mehr).

die wirksamen Stoffe eines Mutterkornes russischer Provenienz gearbeitet. 1918 hat *Stoll* das Ergotamin[1] rein hergestellt. Neben *Stoll* haben *F. Kraft, G. Barger, H. Dale, F. H. Carr, Ch. Tanret*[2] über Mutterkornbestandteile mit typischer Wirkung Untersuchungen angestellt. *Stoll* hat ein Isolierungsverfahren ausgearbeitet, das man in *Schmidt*, Pharmaz. Chemie, organischer Teil, Bd. II, S. 1978, nachlesen kann.

Der therapeutische Erfolg des Mutterkornes und der aus der Droge hergestellten Präparate hängt naturgemäß von ganz bestimmten Gehaltstoffen ab. Physiologisch völlig unwirksam ist u. a. das Ergotinin. Auch das Clavin, das früher als wirksamer Bestandteil des Mutterkornes bezeichnet wurde, hat sich als wirkungslos herausgestellt. (Clavin ist übrigens ein Gemisch von Leucin und Aminovaleriansäure.)

Es erhebt sich demnach die Frage: Welche Stoffe sind nun die wirksamsten Bestandteile des Mutterkornes? Unseres Erachtens sind es solche, die einen aminartigen Charakter tragen. Neben dem schon genannten Ergotamin darf man das Tyramin und Histamin nicht übersehen. Das Ergotamin hat stark uteruskontrahierende, auch vasokonstriktorische Wirkung. Bei lang dauernder Einwirkung stellt sich neben dem mit Krämpfen einhergehenden Ergotismus convulsivus infolge der Gefäßverengerung der peripheren Gefäße Ergotismus gangraenosus ein, der sich experimentell an den Kämmen und Halslappen von Hähnen erzeugen und somit nachweisen läßt.

Außerordentlich aktiv sind auch im Mutterkorn die genannten Amine, Tyramin und Histamin. Beide Substanzen wirken noch deutlich in einer Verdünnung von $1:10^6$. Interessant ist ferner, daß das Mutterkorn Ergosterin enthält. Daher stammt der Name dieses wichtigen Sterins, das man heute allerdings aus Hefe herstellt. Das Tyramin ist, wie das chemisch verwandte Adrenalin, ein Sympathicusgift; es wirkt also gefäßverengend und daher blutdrucksteigernd.

Dem Histamin ist diese Wirkung weniger eigen. Es erregt jedoch stark die glatte Muskulatur u. a. des Uterus und hat neben dem Ergotamin dazu beigetragen, früher das Mutterkorn, jetzt meist synthetisch hergestellte Präparate zu dem in der Geburtshilfe wertvollen Wehenmittel zu machen. Durch welche Ursachen kann nun der negative Ausfall der bekannten Blaufärbung mit Schwefelsäure usw. bei dem Fluidextrakt bedingt sein? Zunächst könnte man die Ursache bei der mechanischen Verarbeitung der Droge suchen. Hie und da werden ja auch Stimmen laut, die dieses Moment in die Waagschale werfen wollen. Unsere Untersuchungen lassen aber einen anderen Schluß zu.

Fermente (die auch als Inhibitoren wirken können) und Mikroorganismen sind es, die die Zerstörung und damit die therapeutische Kraft

[1] *E. Schmidt*, Pharmaz. Chemie, organischer Teil, Bd. II. Braunschweig 1923.
[2] Ebenda.

der wirksamen Amine zu bewirken scheinen. Dann hat vor allem das Ergotamin einen ausgeprägt ungesättigten Charakter. Auch hieraus könnte man sich das Nachlassen der Droge in ihrer Wirksamkeit ableiten. Man kann weiter zu der Überlegung kommen: Ist die Blaufärbung durch Schwefelsäure, Essigsäure und Eisenchlorid überhaupt ein Spezifikum für das so wirksame Ergotamin? Uns scheint diese Reaktionserscheinung nicht so festzustehen. So haben wir ein stark zersetztes Material in die Hand bekommen, das eine Blaufärbung zeigte, die 3 Tage lang bestehen blieb.

Man muß auch bei der Ausführung der Schwefelsäurereaktion vorsichtig zu Werke gehen. Fügt man nämlich nur eine Spur eines Oxydationsmittels (z. B. $FeCl_3$) zu dem Reaktionsgemisch zuviel zu, so kann es geschehen, daß überhaupt keine Blaufärbung eintritt.

Auf jeden Fall lohnt es sich, einmal die Wirkstoffe des Mutterkornes, die Amincharakter tragen, etwas stärker unter die Lupe zu nehmen. Sie sind sicher die Träger der therapeutischen Energie der Droge.

Zusammenfassung.

1. Die wirksamen Stoffe des Mutterkornes sind solche mit aminartiger Struktur, hauptsächlich Ergotamin, Histamin und Tyramin. Alle anderen isolierten Stoffe scheinen wirkungslos zu sein.

2. Die genannte Blaufärbung tritt meistens beim Fluidextrakt deswegen nicht ein, weil fermentative (Redoxerscheinung!) und Prozesse, die durch Mikroorganismen bedingt sind, das Ergotamin abbauen. Begünstigt wird dieser Vorgang durch den stark ungesättigten Charakter des Ergotamins.

3. Die Ergotaminreaktion mit Oxydationsmitteln, Schwefelsäure und Eisessig scheint für das Ergotamin kein Charakteristikum zu sein.

4. Bei der Ausführung genannter Reaktionen muß man mit dem Zusatz des Oxydationsmittels sehr vorsichtig sein. Eine Spur zu viel läßt die Reaktion negativ ausfallen.

5. Dem früher viel verordneten Infus. Secal. cornut. sollte wieder von befugten Kreisen mehr Aufmerksamkeit zugewendet werden.

6. Der Begriff des Redoxpotentials (r_H) darf auch bei galenischen Präparaten nicht mehr übersehen werden, da z. B. alle Fermentwirkungen eng mit diesem Begriff zusammenhängen.

Summary (*L*).

1. The active principle in spurred rye, possesses an aminated structure, and it is mostly constituated of ergotamine, histamine and tyramine. The other isolated substances are inactive.

2. The reported blue colour appears very seldom with the liquid extract itself, because fermentative and such processes where microorganisms interfere

decompose the ergotamine (oxydoreduction). This process is aided by the strong unsaturated character of ergotamine.

3. Ergotamine reaction with oxydation means, sulfuric acid and acetic acid seems not to be characteristic of ergotamine.

4. In this reactions, the oxydising agent should be added prudently. A trace of excess gives a negative reaction.

5. One should pay again more attention to the Infus. Secal. Cornut. which was formerly much prescribed.

6. The redox potential (r_H) should not be forgotten about galenic preparations, as it interferes with all fermentative actions.

Résumé (*L*).

1° La partie active de l'ergot de seigle a une structure aminée, constituée en ordre principal d'ergotamine, d'histamine et de tyramine. Toutes les autres substances isolées semblent être inactives.

2° La coloration bleue signalée ne se produit le plus souvent pas sur l'extrait lui-même, mais par un procédé fermentaire (oxydoréduction) où interviennent des microorganismes qui démolissent l'ergotamine. Ce procédé est favorisé par le caractère fortement réducteur de l'ergotamine.

3° La réaction de l'ergotamine avec des oxydants, acide sulfurique et acide acétique glacial, ne paraît pas être caractéristique de l'ergotamine.

4° L'addition des oxydants doit se faire très prudemment. Une trace d'excès donne une réaction négative.

5° Il serait souhaitable d'en revenir à un emploi plus fréquent de l'infus. secal. cornut. comme autrefois.

6° La notion du potentiel d'oxydoréduction (r_H) ne doit plus être négligé à propos des préparations galéniques puisque tous les processus fermentaires sont étroitement liés à cette notion.

Aus der Chemischen Untersuchungsanstalt der Hansestadt Bremen.
Direktor: Dr.-Ing. *H. Drawe.*

Beiträge zur mikroanalytischen Kenntnis des Zinks und Cadmiums.

Von

H. Jurány.

Mit 8 Abbildungen.

(Eingelangt am 26. Februar 1941.)

Die in der Überschrift angekündigten Beiträge enthalten folgende drei Einzelarbeiten:

A. Eine Modifikation der Identifizierung des Zinks als Rinmannsgrün über das blaue Zink-Cobalt-Mercuri-Rhodanid.

B. Studien über die mikroanalytischen Verwendungsmöglichkeiten der Nachweise von $Zn^{\cdot\cdot}$ und $Cd^{\cdot\cdot}$ als Pyridin- (Br- und J-) Doppelverbindungen, wobei Unterschiede kristalloptischer Art und ein neuer Kristallfällungsnachweis für $Cd^{\cdot\cdot}$ gefunden wurden, sowie eine Weiteridentifizierung der erhaltenen Kristalle durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff (Bildung von CdS an den Kristallen).

C. Über Versuche zur jodometrischen Mikrobestimmung kleinster Mengen von $Zn^{\cdot\cdot}$ auf dem Wege über die Zn-Pyridin-Doppelverbindung $ZnPy_2J_2$.

A. Zur Identifizierung des Zinks als Rinmannsgrün.

Obwohl für den Mikronachweis des Zinks eine große Anzahl von Kristallfällungen beschrieben worden ist, sind doch — von einigen neueren organischen Farbreaktionen abgesehen — sehr wenige für Zn charakteristische Reaktionen bekannt; denn fast sämtliche Kristallreaktionen des Zn werden von ähnlichem Aussehen auch von anderen Kationen, wie Co, Ni, Mn, Cd, geliefert und sind daher nicht eindeutig. Das ist aus einer von *A. Benedetti-Pichler*[1] aufgestellten kritischen Zusammenstellung ersichtlich, in der er die Unbrauchbarkeit der meisten Kristallfällungen für den speziellen Mikronachweis von Zn darlegt und begründet. Als einzige bisher als sicher bekannte Erkennungsreaktion des Zn bleibt der

[1] *A. Benedetti-Pichler*, Z. analyt. Chem. **70**, 261 (1927).

altbekannte klassische Nachweis als Rinmannsgrün. Aber gerade diese Reaktion erfreut sich nicht sehr großer Beliebtheit, weil sie mancherlei Tücken mit sich bringt, die in der schwer richtig abzuschätzenden Dosierung des zuzusetzenden Co-salzes begründet sind: das gilt in besonderem Maße für die Mikroanalyse.

Benedetti-Pichler[1] gelang es, diese Schwierigkeit zu beheben, indem er das Zn als komplexes $Zn_3(CoCy_6)_2 \cdot 12\,H_2O$ fällte, welches das für die Bildung des Rinmannsgrüns erforderliche Verhältnis Zn : Co bereits annähernd enthält, und dieses vorsichtig zu Rinmannsgrün verglühte. Er erhielt auf diese Weise ein vorzügliches Rinmannsgrün und konnte die Empfindlichkeit des Nachweises sogar bis zu einer Erfassungsgrenze von 0,08 γ Zn steigern.

Aus dem gleichen Gedanken heraus sagte ich mir, daß dies auch durch Verglühen des durch Fällung von Zn mit Alkaliquecksilberrhodanid und $CoSO_4$ entstehenden lichtblauen Zinkmercuridoppelrhodanids $[ZnHg(CNS)_4]_x \cdot [CoHg(CNS)_4]_y$,[2] das ja Zn und Co zugleich enthält, möglich sein müßte. Meine Versuche ergaben mit Mengen über 5 γ Zn ein schönes Rinmannsgrün von der bekannten hellgrünen Farbe. Allerdings traten auch hier die von *Benedetti-Pichler* beobachteten Schwierigkeiten auf; bei zu starkem Erhitzen erhält man nämlich ein bräunliches mißfarbenes Grün oder ein nur bräunliches Glühprodukt (Bildung von Co-oxyden infolge Oxydation durch Luftsauerstoff). Es ist daher notwendig, das Glühen zur Vermeidung einer Überhitzung über einem Sparflämmchen auszuführen und die Substanz nach dem ersten kurzen Aufglimmen sofort von der Flamme zu nehmen. Ich fand, daß es günstig ist, den blauen Niederschlag durch ein Mikropapierfilter zu filtrieren und zusammen mit dem Papier zu verglühen; wahrscheinlich wirkt dann der Kohlenstoff des Papiers oxydationsschützend; bei Verglühen des über Asbest filtrierten Niederschlages jedoch erhielt ich in vielen Fällen einen braungrünen oder bläulichvioletten Glührückstand (Co-silikat?). Weiterhin gelang die Reaktion am besten, wenn das Verglühen auf einem Deckgläschen erfolgte, wobei Zerspringen des Glases nicht zu befürchten ist. Verglühen auf Platinblech oder zwischen zusammengefalteten Glimmerblättchen ergab ebenfalls meist schlechte Resultate.

Anscheinend liegt in dem Zn-Co-Hg-doppelrhodanid bereits ein für die spätere Bildung des Rinmannsgrüns günstiges Verhältnis Zn : Co vor.[3]

[1] *A. Benedetti-Pichler*, a. a. O.

[2] *I. M. Korenmann*, Z. analyt. Chem. **95**, 44 (1933). — *P. Krumholz* und *J. Vázquez Sanchez*, Mikrochem. **15**, 114 (1934) (durch *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 3. Aufl. Leipzig 1938. S. 75, Anm. 6). — *F. Feigl*, a. a. O., S. 75 u. 242. — *L. M. Kuhlberg*, Ukrainisch. chem. J. **8**, 190 (1933); durch Z. analyt. Chem. **110**, 283 (1937) = Chem. Zbl. **1936 I**, 818.

[3] Eine nähere Untersuchung dieses Verhältnisses war mir wegen Zeitmangels und des befristeten Einlieferungstermins nicht mehr möglich. D. Vf.

Ich beobachtete, daß bei Verwendung von größeren Mengen ($> 5\,\gamma$) Zn ein schöneres Grün erhalten wurde als bei kleineren. Wenn außerdem von einer größeren Menge Zn-Co-Hg-rhodanid eine winzige Teilmenge verglüht wurde, wurde stets ein reineres Grün erhalten als mit dem aus der entsprechenden Menge Zn erhaltenen Zn-Co-Hg-rhodanid. Vermutlich bildet sich bei der Fällung einer größeren Menge $Zn^{\cdot\cdot}$ ein Niederschlag mit günstigerem Zn-Co-Verhältnis. Eine andere Erklärung ist die, daß in dem aus größeren Zn-Mengen erhaltenen und abfiltrierten Niederschlage die einzelnen Kriställchen dichter aneinandergepackt liegen und dann beim Glühen eine Art Kontakt-Autokatalyse stattfindet, die bei lockerer Verteilung nicht so wirksam eintreten kann. Um daher eine möglichst dichte Packung der Kristalle zu erzielen, verwendete ich das unten beschriebene Mikrotauchfilter mit einer möglichst kleinen Papierfilterschicht.

Benedetti-Pichler[1] gibt an, daß „nach *Mayrhofer*s Vorgang (Lösung von bereits fertigem Rinmannsgrün in HNO_3) erhaltene Mischkristalle von Zink-Cobalt-Mercurirhodanid kein schönes Rinmannsgrün liefern". Bei meinen Versuchen habe ich bis zu Mengen von $5\,\gamma$ Zn herab meist ein einwandfreies Grün erhalten.

Meist ist das auf dem Deckgläschen erhaltene Grün schon mit bloßem Auge erkennbar; vorzuziehen ist jedoch die Betrachtung unter dem Mikroskop bei auffallendem Licht (ungefähr 100fache Vergrößerung). Man erkennt dann eine zusammenhängende blaugrüne körnige Masse oder (bei sehr kleinen Mengen Zn) einen Haufen verkohlter Filterfasern, zwischen denen sich viele grüne Fäden (Rinmannsgrün) befinden, die die Form der Filterfasern beibehalten haben.

Die Zn-haltige Lösung muß selbstverständlich vor der Fällung des Zn-Co-Hg-Rhodanids von anderen Kationen befreit werden, weil diese beim Glühen meist gefärbte Oxyde liefern, die die Reinheit des Grüns beeinträchtigen oder gänzlich verdecken können.

Als Erfassungsgrenze konnten $0{,}2\,\gamma$ Zn festgestellt werden.

Ein Vorteil der obigen Reaktionsausführung ist, daß die Ausfällung des Zn als Zn-Co-Hg-rhodanid bei richtiger Vornahme allein schon eine selektive Zn-Reaktion darstellt: wird dieser Niederschlag noch weiter als Rinmannsgrün identifiziert, so werden auf diese Weise zwei aufeinanderfolgende Nachweise mit einer Substanzmenge geführt.

Die Reaktion läßt sich selbstverständlich auch als Makroreaktion verwenden.

Im experimentellen Teil wird dann noch ein Vorschlag zum beschleunigten Nachweis von $Zn^{\cdot\cdot}$ im Leitungswasser besprochen, bei dem die obige Reaktion Verwendung findet.

---

[1] *A. Benedetti-Pichler*, Z. analyt. Chem. **70**, 267 (1927).

Ausführung der Identifizierung von Zink als Rinmannsgrün.

Erforderliche Reagenzien:[1,2]

Lösung I: 0,095 g reinstes $CoSO_4 \cdot 7\,H_2O$ werden in 100 ccm 0,5 n-HCl gelöst.

Lösung II: 8 g $HgCl_2$ + 9 g NH_4CNS werden in 100 ccm H_2O gelöst.

Die Lösung soll einige Tage stehen bleiben und erst dann filtriert werden. Beide Lösungen sind getrennt aufzubewahren. Prüfung beider Lösungen auf Zn-Freiheit durch Blindversuch!

Die Ausfällung des Zn als blaues Zink-Kobalt-Mercurirhodanid erfolgt im Mikrobecherchen von der Größe eines Fingerhutes. Es wird dazu 1 Tropfen der neutralen bis schwach sauren Probelösung mit einigen Tropfen Wasser verdünnt und der Reihe nach je 1 Tropfen $CoSO_4$-Lösung (Reagenslösung I) und Mercuri-Ammoniumrhodanid (Reagenslösung II) zugegeben, so daß das Gesamtvolumen etwa 0,5 ccm beträgt, und sofort mit einem Mikroglasstäbchen (Reiben an der Gefäßwandung) umgerührt. Das Rühren darf nicht länger als 1 Minute, allerhöchstens 2 Minuten dauern, weil sonst das $CoSO_4$ mit dem Hg-rhodanid unter Abscheidung eines kräftigblauen Niederschlages reagiert. Je nach der Menge der vorhandenen Zn^{++}-Ionen nimmt die Lösung rasch oder allmählich eine lichtblaue Färbung und Trübung an, an der Becherwandung erscheinen Kristallisationsstreifen von kreidighellblauem Farbton (etwa die Farbe von Vergißmeinnichtblüten). Der teils ausgefallene, teils noch suspendierte mikrokristalline Niederschlag (Zn-Co-Hg-rhodanid) wird sofort mit einem Mikrotauchfilter (ausgezogene und verengte Glasröhre, Abb. 1), das mit einem winzigen Filterchen aus Filtrierpapierbrei (Weißband, *Schleicher* und *Schüll*) beschickt ist, an der Wasserstrahlpumpe abgesaugt und zur Entfernung des überschüssigen $CoSO_4$ zweimal durch Nachsaugen einiger Tropfen Wasser nachgewaschen. Es gelingt so meistens, in kürzester Zeit den gesamten Niederschlag auf das Filter zu bekommen, das dabei eine kornblumenblaue Farbe annimmt. Es ist wichtig, daß das Filterchen so klein wie möglich hergestellt ist, damit bei dem nachfolgenden Verglühen die vorhandene Menge der zu verbrennenden organischen

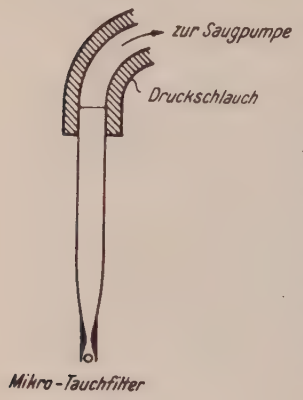


Abb. 1.

[1] Nach *F. Feigl*, Qualitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen. 3. Aufl. Leipzig 1938. S. 242.

[2] *F. Haun*, Z. Unters. Lebensmittel **72**, 310 (1936).

Substanz nicht zu groß ist. Das Mikrofilterchen mit dem abgesaugten blauen Niederschlag wird mit einem Platindraht aus dem Glasgerät auf ein Deckgläschen (1 × 1 cm) herausgeschoben. Das blaue Filterpolster wird nun vorsichtig auf dem Deckgläschen über einem Sparflämmchen getrocknet (Pinzette; Abstand von der Spitze des Flämmchens etwa 3 cm) und dann der Abstand vom Flämmchen auf 1 cm verringert. Das Filter färbt sich dann bräunlich und verkohlt schließlich mit geringer Rauchentwicklung (Vorsicht: Quecksilberdämpfe!). Der Eintritt der Umsetzung zu Rinmannsgrün ist am plötzlichen Erscheinen eines winzigen Flämmchens oder einer kurzen Glimmerscheinung an der Substanz zu beobachten; in diesem Augenblick muß das Deckgläschen zur Vermeidung einer Überhitzung und Oxydation sofort von der Flamme genommen werden. Wenn die Reaktion gut gelungen ist, ist unter dem Mikroskop bei auffallendem Licht (100fache Vergrößerung) eine grüne körnige Masse oder ein Haufen von mattblaugrünen Fasern und Klümpchen zu sehen, vielfach daneben verkohlte schwarzglänzende Filterfasern. Unter Umständen (wenn noch lauter dicke schwarze glänzende Fasern vorhanden sind) ist das Glühen kurz zu wiederholen. Der Farbton ist nach meinen Beobachtungen am reinsten, wenn eine zusammenhängende Fläche aus Rinmannsgrün vorhanden ist, vermutlich infolge der dichteren Packung der Zn-Co-Hg-rhodanidkristalle (Kontaktautokatalyse?). Ist jedoch das Glühprodukt bräunlich oder gelblich gefärbt, dann ist der Fehler entweder in einer Überhitzung beim Glühen (Co-oxyde) oder zu langem Rühren bei der Fällung zu suchen, wobei überschüssiges Co-Hg-rhodanid in den Niederschlag gerät. In solchen Fällen ist die gesamte Reaktion zu wiederholen. Bis zu Mengen von 5 γ Zn herab habe ich meist ein reines Grün von der charakteristischen Farbe erhalten.

Bei Vorliegen allerkleinster Mengen Zn ist damit zu rechnen, daß das Grün mißfarben ausfällt; immerhin sind die geringsten Mengen eines unter dem Mikroskop noch deutlich erkennbaren Grüns als positiver Nachweis zu werten.

Zur Bestimmung der Erfassungsgrenze führte ich die Reaktion auf dem Objektträger mit je 1 Tropfen Probelösung und Reagens I und II unter sofortigem Reiben mit einem Glasstäbchen aus; dabei bildeten sich hellblaue Kristallisationsstreifen, die fest am Glase hafteten und sich durch zweimalige Zugabe eines großen Tropfens Wasser und nachfolgendes Aufsaugen der Waschflüssigkeit mit Filtrierpapierstreifchen auswaschen ließen. Den am Glase haftenden Rückstand wischte ich mit einem winzigen Stückchen Filtrierpapier (1 qmm) auf, das ich dann, wie oben beschrieben, verglühte. Ich konnte so in mehreren günstigen Fällen noch 0,2 γ Zn als Rinmannsgrün identifizieren (mehrere grüne Fäserchen neben verkohlten Filterfasern).

Es versteht sich von selbst, daß andere Ionen aus der Schwefelwasser-

stoff- und Ammoniumsulfidgruppe neben dem $Zn^{\cdot\cdot}$ nicht vorhanden sein dürfen, weil diese in Spuren in den Zn-Co-Hg-rhodanidniederschlag gelangen und durch Entstehung gefärbter Oxyde die Bildung eines reinen Grüns stark stören oder gänzlich verdecken können. Innerhalb der Ammoniumsulfidgruppe läßt sich die Abtrennung des Zn von den anderen Ionen (Ni, Co, $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$, Al, Mn) durch Erwärmen mit $NH_4OH + H_2O_2$ (Ausfällung von Oxyden oder Superoxyden) erreichen. Der von *Kuhlberg*[1] und *Feigl*[2] zur Maskierung von vorhandenem $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ (das sich bei Zugabe des Hg-rhodanids durch seine braunrote Färbung verrät) empfohlene Zusatz von Alkalifluorid [Entfärbung des $Fe(CNS)_3$ infolge $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Fluoridkomplexes] läßt sich für die Weiteridentifizierung des Zn als Rinmannsgrün nach meinen Erfahrungen nicht verwenden; ich erhielt dabei stets bräunliche Glühprodukte.

Die Reaktion gelang auch mit frischgefälltem Zinkphosphat in schwach salzsaurer Lösung.

Nachweis von Zink in Leitungswasser.

500 bis 600 ccm Leitungswasser wurden mit 10 ccm gelbem Ammoniumsulfid, 10 g festem Ammoniumchlorid und 10 ccm Eisessig versetzt. Die stark milchig-getrübte Lösung wurde zum Sieden erhitzt und so lange sieden gelassen (etwa $^3/_4$ Stunden), bis allmählich eine feine Ausflockung erfolgte, erkennbar an bläulichen Lichtreflexen innerhalb der getrübten Lösung, und schließlich eine deutliche Zusammenballung des ausfallenden Niederschlages (Schwefel, ZnS, FeS, MnS) unter gleichzeitiger Klärung eintrat. Eine rasche Filtration, die selbsttätig arbeitet und noch dazu kaum einer Beaufsichtigung bedarf, läßt sich mit Hilfe eines einfachen Tauchfilters wie folgt erreichen:

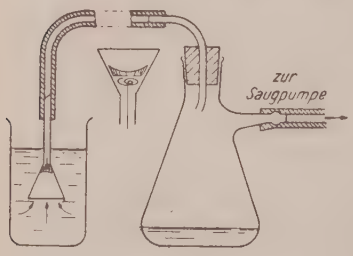


Abb. 2.

Man legt in den Konus eines gewöhnlichen kleinen Trichterchens eine gestielte Platindraht- oder Glasfadenflachspirale von etwa 1 cm Durchmesser (Abb. 2), auf die man an der Saugpumpe eine dünne Schicht Filtrierpapierbrei festsaugt. Das Halsende des Trichters wird mit einem Druckschlauch über eine zwischengeschaltete Saugflasche (zur Vermeidung eines möglichen Zurücksteigens von Wasser aus der Wasserstrahlpumpe) an die Saugpumpe angeschlossen und die weite Öffnung des Trichters in die noch warme zu filtrierende Lösung getaucht. Bei dem anschließenden Absaugen ist nur darauf zu achten, daß die nach unten gekehrte Trichter-

[1] *L. M. Kuhlberg*, a. a. O.
[2] *F. Feigl*, a. a. O., S. 242.

öffnung sich stets unter dem Flüssigkeitsspiegel befindet. Das aufsteigende klare Filtrat wird von der zwischengeschalteten Saugflasche aufgenommen. Soll die Filtration aus irgendeinem Grunde unterbrochen werden, ist es unbedingt erforderlich, zuallererst das Tauchfilter aus der Lösung herauszunehmen, aufrecht zu halten (weite Öffnung nach oben!) und vom Schlauch zu lösen. Erst dann ist die Wasserstrahlpumpe abzustellen, damit nicht durch den plötzlich eintretenden Druckausgleich die Spirale mit dem auf ihr sitzenden Papierbreifilter in die Lösung geschleudert wird. Während der Filtration sinkt das Flüssigkeitsniveau zusehends; erst gegen Schluß wird es nötig sein, die letzten 10 bis 20 ccm auf das aufrecht gehaltene Filter zu gießen: Dauer der Filtration etwa 12 bis 20 Minuten. Anschließend erfolgt Veraschung des größtenteils aus Schwefel bestehenden Filterrückstandes in einer Quarzschale, hierauf Aufnehmen mit verdünnter Schwefelsäure (nötigenfalls Fe und Mn mit $NH_4OH + H_2O_2$ abtrennen) und Abrauchen der Schwefelsäure. (Es wurde Schwefelsäure gewählt, weil das Zinksulfat nicht flüchtig ist und bei Erhitzen keine schwerlöslichen basischen Oxyde zu bilden scheint.) Im Glührückstand wird, wie oben beschrieben, der Nachweis des Zn als Zn-Co-Hg-rhodanid mit nachfolgendem Verglühen zu Rinmannsgrün vorgenommen.

B. Zum Nachweis von Zink und Cadmium als Pyridindoppelverbindungen.

Zu den Schwierigkeiten der qualitativen Analyse, besonders der Mikroanalyse, gehört der Nachweis des $Zn^{\cdot\cdot}$-Ions, wenn es neben andern Kationen, vor allem aber neben Cd vorliegt. Gerade das letztere wird bei seiner verhältnismäßig hohen Empfindlichkeit gegen Mineralsäuren bei der Schwefelwasserstofftrennung leicht in die Ammoniumsulfidgruppe verschleppt, wo es infolge seiner engen analytischen Verwandtschaft mit dem Zink (gemeinsame Reaktionen) den Zinknachweis stark stören und bei Mikromengen sogar zu Täuschungen führen kann. In der Makroanalyse lassen sich beide zwar leicht durch die charakteristischen Färbungen ihrer Sulfide unterscheiden; nicht so in der Mikroanalyse, wo oft nur wenige Sulfidflöckchen vorliegen und die Unterscheidung nach den Farbtönen höchst unsicher wird.

Bei der Suche nach eindeutigen Zn-Reaktionen stieß ich auf die von *I. M. Kolthoff* und *H. Hamer*[1] ($ZnPy_2Br_2$) und *R. Ripan*[2] ($ZnPy_2Br_2$ und $ZnPy_2J_2$) angegebenen Nachweise von Zn als Zink-Pyridin-Doppelverbindungen, die man durch Zugabe von KBr bzw. KJ und Pyridin

[1] *I. M. Kolthoff* und *H. Hamer*, Mikrochem. 2, 92 (1924); durch Chem. Zbl. **1924 II**, 2539.

[2] *R. Ripan*, Bul. Soc. Ştiinţe Cluj, România 4, 80 (1928); durch Z. analyt. Chem. 88, 135 (1932); Chem. Zbl. **99 II**, 1239 (1928); die Verfasserin gibt dort auch die Zusammensetzungen an.

zur $Zn^{\cdot\cdot}$-Lösung als mikrokristalline Fällungen (Nadeln) erhält. Nach den genannten Autoren treten diese Reaktionen nicht mit Ni, Co, Mn, wohl aber mit Cd ein. Das erstere ist sehr vorteilhaft; letzteres jedoch ist, wie auseinandergesetzt, eine unangenehme Erscheinung, zumal nach *Benedetti-Pichler*[1] eine Unterscheidung der Zn- und Cd-Verbindungen wegen der Ähnlichkeit der Kristallformen nicht möglich ist.

Eine von mir gemachte Beobachtung kristalloptischer Art (deutliche Unterschiede in den Auslöschungsverhältnissen zwischen den Zn- und $CdPy_2Br_2$-Kristallen) bewog mich, diese Kristalle in ihren Eigenschaften näher zu studieren und zu versuchen, ob es nicht doch möglich sei, $Zn^{\cdot\cdot}$ und $Cd^{\cdot\cdot}$ an Hand der Pyridindoppelkristalle einzeln und womöglich nebeneinander zu unterscheiden.

Die Untersuchung der Formen der Py-Br- und Py-J-Doppelkristalle ergab, daß es kaum möglich ist — wenigstens bei den Objektträgerfällungen — Zn von Cd nach den Kristallformen zu unterscheiden (Einzelheiten im experimentellen Teil). Dagegen konnte ich die erwähnte Beobachtung, daß im parallelpolarisierten Licht ein scharfer Unterschied zwischen den $ZnPy_2Br_2$- und $CdPy_2Br_2$-Kristallen besteht, bestätigen. Die entsprechenden Jodverbindungen wiesen zu geringe Unterschiede auf, sowohl in der Kristallform als auch zwischen gekreuzten Nikols, und kommen daher für die analytische Unterscheidung nicht in Frage. Die Ergebnisse meiner kristalloptischen und kristallographischen Untersuchung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

	Py_2Br_2-Verbindung	Py_2J_2-Verbindung
Zn	Prismen Auslöschung: *gerade u. schief* meist zirka 12 bis 15°, max. 28° Kristallsystem: *monoklin*	Prismen gerade u. sehr geringe schiefe Auslöschung (2 bis 3°) Kristallsystem: monoklin
Cd	Prismen Auslöschung: nur *gerade* Kristallsystem: *rhombisch*	Prismen gerade u. geringe schiefe Auslöschung (etwa 6 bis 8°) Kristallsystem: monoklin

Additionsfarben: sämtlich α-längs.

$ZnPy_2Br_2$ zeigt danach gerade und *schiefe* Auslöschung;
$CdPy_2Br_2$ zeigt danach *nur gerade* Auslöschung.

Die Unterschiede sind auf die Zugehörigkeit zu verschiedenen Kristallsystemen, die sich auch im optischen Verhalten äußert, zurückzuführen.

Nun läßt sich einwenden, daß die $ZnPy_2Br_2$-Kristalle — abhängig von der Lage des einzelnen Kristalls — außer der schiefen ja auch gerade Auslöschung zeigen, mithin nicht jeder gerade auslöschende Kristall ein

[1] *A. Benedetti-Pichler*, a. a. O.

(rhombischer) $CdPy_2Br_2$-Kristall zu sein braucht oder sogar zufällig gerade auslöschende Zn-Kristalle nicht vorhandene Cd-Kristalle vortäuschen könnten. Die Verhältnisse lassen sich demnach dahin bewerten, daß deutliche schiefe Auslöschung → Zn-Kristalle eindeutig anzeigt.

Ob in einem etwaigen Gemisch außer $Zn^{\cdot\cdot}$ auch $Cd^{\cdot\cdot}$ vorhanden ist, läßt sich im selben Tropfen noch auf andere Weise feststellen. Es gelang nämlich, durch vorsichtige Räucherung der Py_2-Br_2-Kristalle über Schwefelwasserstoff, die Cd-Verbindung, selbst neben $Zn^{\cdot\cdot}$, unter guter Beibehaltung der Kristallform oberflächlich durch Überführung in CdS gelb anzufärben und damit als Cd-Verbindung weiter zu identifizieren; die Zn-Kristalle blieben dabei ungefärbt oder wurden grau und zerfielen in amorphe Flöckchen.

Es sei nebenbei mitgeteilt, daß diese Reaktion in gleicher Weise (Gelbfärbung) mit Rb_4CdCl_6-Kristallen gelingt.

Nach dem Gesagten scheint Mischkristallbildung von $Zn^{\cdot\cdot}$ und $Cd^{\cdot\cdot}$ mit dem Py_2-Br_2-Komplex nicht einzutreten; sie ist auch bei der Verschiedenheit der Kristallsysteme (Cd [rhombisch] = trisymmetrisch; Zn [monoklin] = monosymmetrisch) kaum anzunehmen.

Nach Obigem ist also für die Unterscheidung von $Zn^{\cdot\cdot}$ und $Cd^{\cdot\cdot}$, auch nebeneinander, die gleichzeitige Fällung beider als Pyridinbromdoppelverbindungen geeignet. $Zn^{\cdot\cdot}$ ist dann zwischen gekreuzten Nikols an der schiefen Auslöschung zu erkennen; falls sich nur gerade Auslöschung zeigt, rührt diese von Cd-Kristallen her. Cd-Kristalle sind nach Räucherung mit Schwefelwasserstoff eindeutig an der Gelbfärbung der Kristalle kenntlich.

Gelegentlich dieser Untersuchungen fand ich noch eine kristalline Sonderreaktion für Cd, die ebenfalls den Nachweis von Cd neben Zn gestattet. Die Pyridinjodverbindungen des Zn und Cd verhalten sich nämlich verschieden gegen überschüssiges Pyridin: die Zn-Verbindung löst sich restlos, bei der Cd-Verbindung dagegen findet nach anfänglicher Lösung eine Kristallneubildung mit gänzlich anderer Kristallform, nämlich gestreckt-sechsseitigen farblosen Blättchen, mit gerader Auslöschung und Additionsfarben γ-längs in Richtung der längsten Diagonale statt. Man erhält diese einfacher durch Verwendung eines fertigen KJ-Pyridinreagens. Einzelheiten siehe weiter unten.

Die Reaktion tritt mit $Zn^{\cdot\cdot}$ nicht ein, wird anscheinend auch nicht durch $Zn^{\cdot\cdot}$ gestört und scheint für $Cd^{\cdot\cdot}$ charakteristisch zu sein. Möglicherweise handelt es sich hier um eine Cd-tetra- oder sonstige Polypyridinjodverbindung, die ein Analogon zu dem von *G. Vornweg*[1] beschriebenen Cd-tetrapyridinrhodanid $CdPy_4(CNS)_2$ bildet. Als Erfassungsgrenze wurden 0,5 γ Cd festgestellt.

---

[1] *G. Vornweg*, Z. analyt. Chem. **120**, 243 (1940).

Die entsprechende Cd-Pyridin-Brom-Verbindung erhielt ich durch Zugabe von 1 Tropfen Pyridin zu dem mit einem Körnchen KBr zur Trockne verdampften, $CdSO_4$-haltigen Probetropfen als scharf ausgebildete rhombische Blättchen, Tafeln und Rhomboide mit symmetrischer Auslöschung und Additionsfarben α-längs in Richtung der längeren Diagonale. Diese Reaktion scheint indessen keinen analytischen Wert zu besitzen, weil sie nur mit $CdSO_4$ ausgeführt empfindlich ist und durch Zn stark gestört wird (wenige und schlechte Kristalle); außerdem tritt sie mit konzentrierteren Zn-Lösungen unter gleichen Erscheinungen ein.

Experimenteller Teil.

Da mir nach der erwähnten Beobachtung (Unterschiede kristalloptischer Art bei den Zn- und $CdPy_2Br_2$-Kristallen) die Pyridin-Brom-Doppelverbindung für eine Unterscheidung Zn—Cd geeignet erschien, versuchte ich, mir zunächst an Hand von umkristallisierten, gut ausgebildeten Kristallen Klarheit über Kristallformen, Kristallsysteme und optisches Verhalten zu verschaffen. Der Kürze halber sollen die einzelnen Kristallbeschreibungen mit den Angaben über die Reaktionsausführung auf dem Objektträger verbunden werden.

a) Nachweis von Zn als $ZnPy_2Br_2$ (Abb. 3 u. 4).

1. *Kristallbeschreibung:* farblose, gedrungene oder lange Prismen mit rhombischem Querschnitt. 1 *SE*; $a : b : c$; $\sphericalangle \alpha = \sphericalangle \gamma = R$; $\sphericalangle \beta > R$. Meist Einzelkristalle, auch Zwillinge und Büschel.

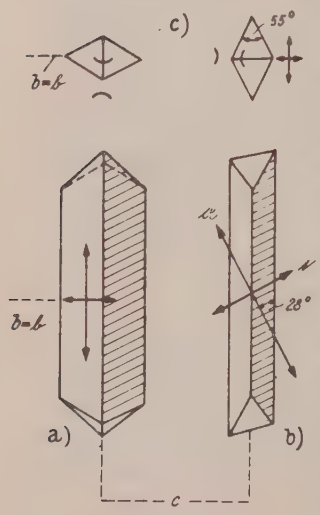


Abb. 3. Zinkpyridinbromid $ZnPy_2Br_2$.

2. *Verhalten im parallel-polarisierten Licht:* Polarisationsfarben der auf dem Objektträger erhaltenen Kristalle: grau bis weiß I. Ordnung. Auslöschung: gerade und schief. Symmetrische Auslöschung am Querschnitt. Der maximale Auslöschungswinkel beträgt 28°; er ist zu beobachten, wenn der Kristall sich in der in Abb. 3 b gezeichneten Lage befindet (Durchsicht durch die *b*-Achse).

Additionsfarben (mit Gips Rot I): α-längs bei liegenden Kristallen in beiden Durchsichten; bei aufrecht stehenden: α-längs nach der längeren Querschnittsdiagonale.

3. *Verhalten im konvergent-polarisierten Licht:* Austritt einer der beiden vorhandenen Achsen am aufrecht-, etwas schräggestellten Kristall sichtbar (Abb. 3 c). Die Achsenebene liegt in der *SE*. Optischer Charakter: negativ.

4. *Kristallsystem:* nach 1 und 2 gehören die Kristalle dem monoklinen System an.

Ausführung des Nachweises von Zn als $ZnPy_2Br_2$: Die Reaktion kann auf verschiedene Weise ausgeführt werden: entweder nach *Kolthoff-Hamer*,[1] indem man dem Probetropfen erst ein Tröpfchen Pyridin zufügt und sodann ein Körnchen KBr in den Rand des Tropfens hineinschiebt; oder man löst zuerst das KBr im Probetropfen und räuchert darauf das am Objektträger hängende Tröpfchen über Pyridin, bis sich ein schmaler, etwa 0,5 mm breiter Kristallsaum am Rande des Tropfens gebildet hat. Durch leichtes Reiben mit einem dünnen Glasstäbchen läßt sich oft die Ausbildung der Kristallformen verbessern (allmähliches Wachstum längs des Impfstreifens). Unter dem Mikroskop beobachtet man bei 200facher Vergrößerung neben uncharakteristischen Nadeln und Skelettformen vorzüglich ausgebildete, am Ende schräg oder dachförmig begrenzte, kleine Prismen (Abb. 4): meist Einzelkristalle, auch gekreuzte Zwillinge und Büschel mit den vorstehend beschriebenen optischen Eigenschaften. Der maximale Auslöschungswinkel von 28° wird allerdings in den seltensten Fällen zu beobachten sein; denn dieser ist nur sichtbar, wenn der Kristall zufällig auf der scharfen Kante, einer sehr instabilen Lage, liegt. Meistens ist ein Mittelwert von etwa 12 bis 20° erkennbar. Für die Erkennung des Zn und die Unterscheidung Zn—Cd genügt die deutliche Feststellung der *schiefen* Auslöschung (im Gegensatz zum $CdPy_2Br_2$ mit *gerader* Auslöschung), die sich selbst an schlecht ausgebildeten Kristallen gut messen läßt.

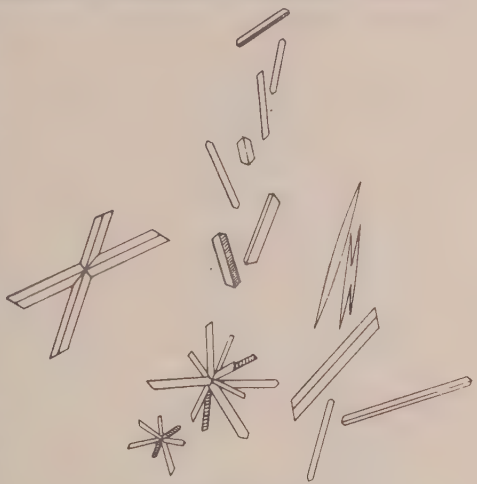


Abb. 4. Zinkpyridinbromid $ZnPy_2Br_2$.

Größe der Kriställchen: 10 bis 30 μ; Erfassungsgrenze: 0,05 γ Zn.

b) Nachweis von Cd als $CdPy_2Br_2$ (Abb. 5 u. 6).

1. *Kristallbeschreibung:* farblose lange Prismen mit gestreckt-sechsseitigem Querschnitt, beiderseits durch ein endständiges Doma abgeschlossen (Abb. 5).

[1] *I. M. Kolthoff* und *H. Hamer*, a. a. O.

3 SE; $a : b : c$; $\sphericalangle \alpha = \sphericalangle \beta = \sphericalangle \gamma = R$.

2. *Verhalten im parallelpolarisierten Licht:* Polarisationsfarben (bei Objektträgerkristallen): grau bis weiß I. Ordnung.

Auslöschung: in allen Lagen gerade, am Querschnitt symmetrisch.

Additionsfarben: α-längs.

3. *Verhalten im konvergent-polarisierten Licht:* Austritt zweier symmetrischer Achsen, sichtbar bei Durchsicht durch den aufrecht gestellten Kristall. Lage der Achsenebene: s. Abb. 5; optischer Charakter: negativ.

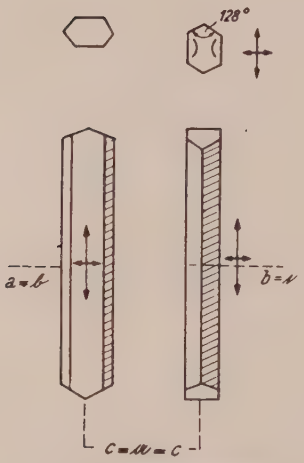


Abb. 5. Cadmiumpyridinbromid $CdPy_2Br_2$.

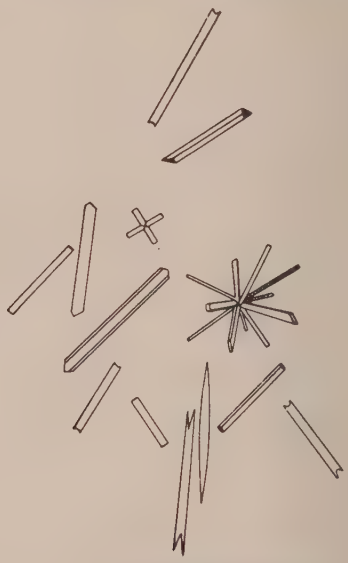


Abb. 6. Cadmiumpyridinbromid $CdPy_2Br_2$.

Die Ausführung der Reaktion erfolgt wie unter *a* bei Zn beschrieben; man erhält mehr oder weniger gut ausgebildete schlanke Prismen mit gerader oder schräger Endigung, den entsprechenden Zn-Kristallen ähnlich. Oft finden sich schilfige flache, bei guter Ausbildung sehr scharf rektangulär begrenzte Leistchen. Vorwiegend Einzelformen, seltener in Büscheln (s. Abb. 6). Größe: 12 bis 30 μ; Erfassungsgrenze: 0,05 γ Cd.

Diese Kristalle lassen sich noch weiter als Cd-Verbindung identifizieren, indem man sie durch vorsichtige Behandlung mit Schwefelwasserstoff oberflächlich in das für Cd höchst charakteristische gelbe Sulfid (CdS) umsetzt. Bei richtiger Behandlung mit Schwefelwasserstoff nehmen sie unter Beibehaltung der Kristallgestalt einen unter dem Mikroskop deutlich erkennbaren, zitronengelben Farbton an, wie wenn sie einen Farbstoff adsorbiert hätten. Man räuchert dazu den am umgekehrten

Objektträger hängenden Tropfen mit den Kristallen über einer offenen Flasche, in der man in bekannter Weise eine starke Schwefelwasserstoffatmosphäre erzeugt hat, genau 15 Sekunden lang, jedoch nicht länger; sonst ist die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs zu tiefgreifend und die Kristalle werden krümelig und zerfallen schließlich in gelbe amorphe Flöckchen. Nicht allzu stark angefärbte Kristalle zeigen noch deutlich gerade Auslöschung.

Nachweis von Zn neben Cd.

Die Ausführung erfolgt, wie oben bei Zn beschrieben. Sehr gute Kristalle erhält man auch durch Verwendung eines fertigen KBr-Pyridinreagens (gleiche Volumteile 10%ige wäßrige KBr-Lösung und Pyridin), indem man dem Probentropfen auf dem Objektträger einen kleinen Tropfen dieses Reagens vom Rande her einfließen läßt und mit einem dünnen Glasstäbchen leicht den Objektträger im Tropfen reibt, worauf vielfach Kristallisationsstreifen erscheinen. Die Reaktion gelingt in gleicher Weise, wenn man dem eingetrockneten Probetropfen 1 Tropfen des Reagens zusetzt. $ZnPy_2Br_2$ ist an der *schiefen Auslöschung* (etwa 12 bis 15° bis maximal 28°) der meist am Rande des Tropfens zu findenden, senkrecht zur Peripherie liegenden längeren Prismen eindeutig zu erkennen, wohingegen die $CdPy_2Br_2$-Kriställchen sich mehr in der Mitte des Tropfens bilden, einzeln oder in Büscheln, und scharfe *gerade* Auslöschung zeigen. Ich beobachtete oft, daß in Zn-Cd-Gemischen die Zn-Kristalle aus bedeutend längeren Nadeln als die Cd-Verbindung bestehen. Die endgültige Identifizierung der Cd-Kristalle erfolgt dann durch 15 Sekunden lange Räucherung mit Schwefelwasserstoff, wie bei *b* beschrieben (Cd-Kristalle werden gelb). Die Zn-Kristalle bleiben dabei entweder ungefärbt oder nehmen im auffallenden Licht eine milchige Trübung an, im durchfallenden Licht erscheinen sie bräunlich-krümelig (ZnS) mit unscharfen Konturen.

c) Sondernachweis des Cd als $Cd_xPy_yJ_z$.

Reagens: eine 10%ige wäßrige KJ-Lösung wird mit dem gleichen Volum Pyridin vermischt.

Ausführung: Dem neutralen Probetropfen wird ein kleiner Tropfen des obengenannten Reagens zugefügt und die Kristallbildung durch kurzes Reiben mit einem spitzen Glasstäbchen angeregt. Die Reaktion ist als gelungen anzusehen, wenn man bereits mit bloßem Auge die Impfstreifen erscheinen sieht: Unter dem Mikroskop (100- bis 200fache Vergrößerung): farblose, langgestreckte, sechseckige dünne Blättchen (s. Abb. 7), die an den Impfstreifen dicht gedrängt liegen und dort mit Vorliebe auf der Kante stehen, so daß sie auf den ersten Blick Nadeln

vortäuschen. Abseits des Impfstreifens dagegen liegen sie als Einzelkristalle von vorzüglicher Ausbildung vor.

Polarisationsfarben: grau I. Ordnung.

Auslöschung: gerade in Richtung der längsten Diagonale.

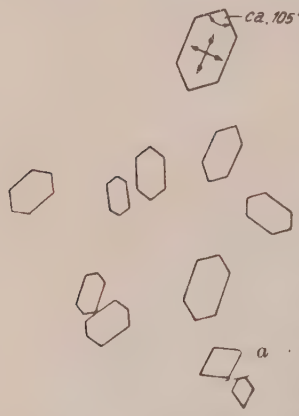


Abb. 7. Cadmiumpyridinjodid $Cd_xPy_yJ_z$.

Additionsfarbe: γ-längs in Richtung der längsten Diagonale.

Sie gehören wahrscheinlich dem rhombischen Kristallsystem an.

Die Anfärbung mit Schwefelwasserstoff ist bei diesen Kristallen schwierig und fällt nur sehr blaß aus.

Größe der Kristalle 12 bis 50 μ, vereinzelt bis 90 μ. Erfassungsgrenze: 0,5 γ Cd.

Gelegentlich treten auch rhombische Blättchen in Tafeln auf, die vermutlich durch Auswachsen der Sechsecke zu Rhomben unter Auslassung der abstumpfenden Längskante entstanden sind (ihre Additionsfarben sind nämlich α-längs [Abb. 7a] und die stumpfen, entsprechenden Winkel die gleichen).

C. Zur Mikrobestimmung kleinster Mengen von Zink.

Ein Referat über eine Arbeit von *R. Ripan*,[1] nach der sich Zink durch Zugabe von 16%iger KJ-Lösung und viel Pyridin quantitativ als $ZnPy_2J_2$ ausfällen läßt, gab mir die Anregung, unter Ausnutzung dieser Tatsache die Ausarbeitung einer jodometrischen Mikro-Zn-Bestimmungsmethode zu versuchen. Diese gründet sich auf folgende Überlegung: Die quantitative Abscheidung von Zn als $ZnPy_2J_2$ vorausgesetzt, müßte es möglich sein, das dem Zn äquivalente, wahrscheinlich ionisierte J jodometrisch zu bestimmen, wobei sich sehr vorteilhaft die *Winkler*sche Multiplikationsmethode verwenden ließe. Nach dieser wird das J' zunächst zu JO_3' oxydiert, das seinerseits wieder mit KJ zu freiem Jod umgesetzt wird, so daß schließlich 1 J' in Form von 6 Atomen freiem Jod mit Thiosulfat nach der bekannten Gleichung titriert werden kann:

$$JO_3' + 5\,J' + 6\,H^{\cdot} = 3\,J_2 + 3\,H_2O.$$

Da nach der Formel $ZnPy_2J_2$ 1 $Zn^{\cdot\cdot}$ 2 J' entspricht und letzteres auf dem Wege über JO_3' versechsfacht werden kann, ergibt sich theoretisch für den vorliegenden Fall die sehr günstige Lage, daß das $Zn^{\cdot\cdot}$ in Form von 6 Äquivalenten J_2 erfaßt werden kann, so daß 1 $Zn^{\cdot\cdot} \rightarrow$ 12 Äqui-

[1] *R. Ripan*, a. a. O.

valenten $Na_2S_2O_3$ entspricht. Das bedeutet, daß man auf die besprochene Weise mit 1 ccm $^1/_{100}$ n-$Na_2S_2O_3$-Lösung $\frac{Zn}{12 \cdot 100\,000} = \frac{65{,}37}{1\,200\,000}$ g Zn = = 0,000054 48 g Zn = 0,05448 mg Zn erfassen könnte.

Versuche ergaben, daß in der Verbindung $ZnPy_2J_2$ das Jod in ionisierbarer Form vorliegt.

Da es jedoch nicht ausgeschlossen erschien, daß im Verlaufe der Zwischenreaktionen ein Teil des freigemachten Jods durch Substitution im Pyridinring verlorengehen könnte, versuchte ich zunächst, in bekannten Mengen von rein dargestelltem $ZnPy_2J_2$ das J′ in der geschilderten Weise zu bestimmen.

Angewandte Substanzmenge $ZnPy_2J_2$ in mg	Zn	
	berechnet mg	gefunden mg
20,00	2,740	2,716
10,00	1,370	1,361
		1,358
1,00	0,137	0,138
0,050	0,0069	0,0070
		0,0069
		0,0054
0,030	0,0041	0,0032
0,020	0,0027	0,0043
0,010	0,0014	0,0017

Eine Reihe solcher Jodbestimmungsversuche durch Oxydation mit Bromwasser nach *E. Schulek*[1] erbrachte in den allermeisten Fällen viel zu geringe Werte. Ich ging daher zur Oxydation mit *Chlorwasser* nach *L. Winkler*[2] über und erhielt vorzügliche Werte, worüber die obenstehende Tabelle Auskunft gibt. Die vorgelegten Substanzmengen und die gefundenen Werte sind darin bereits auf Zn umgerechnet.

Damit war zunächst festgestellt, daß sich in der Verbindung $ZnPy_2J_2$ das Zn nach der angedeuteten Methode quantitativ bestimmen läßt.

Die nächste, weit schwierigere Aufgabe war die Festlegung der optimalen Bedingungen für die quantitative Ausfällung des Zn als $ZnPy_2J_2$. Im Gegensatz zu der Angabe von *R. Ripan*,[3] nach der sich das Zn durch Zugabe von 16%iger KJ-Lösung und *viel* Pyridin zur Zinksalzlösung quantitativ ausfällen läßt, fand ich, daß die ausfallende farblose kristalline Verbindung sehr empfindlich gegen viel überschüssiges Pyridin ist, weil sie darin ziemlich leicht löslich ist. Im gleichen Sinne wirkt eine zu große Menge Alkalijodid; ferner darf die Probelösung nicht zu verdünnt sein. Konzentration der Zn-Lösung,[4] Zusatz an Alkalijodid und Pyridin müssen in einem gewissen gegenseitigen Verhältnis stehen. Diese Umstände brachten eine Menge von Schwierigkeiten mit sich, die außerdem

[1] *E. Schulek*, Z. analyt. Chem. **66**, 164 (1925).

[2] *L. W. Winkler*, Z. angew. Chem. **28**, 496 (1915); Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **64**, 512 (1923).

[3] *R. Ripan*, a. a. O.

[4] Es wurden reine $ZnSO_4 \cdot 7\,H_2O$-Lösungen verwendet.

noch in der Befreiung des Niederschlages von der J'-haltigen Mutterlauge bestanden, weil kein Lösungsmittel gefunden werden konnte, mit dem der abfiltrierte Niederschlag ohne erhebliche Verluste ausgewaschen werden konnte. Auf das Auswaschen nach der Filtration mußte daher verzichtet und die Isolierung des Niederschlages auf andere Weise versucht werden.

Es gelang mir, die optimalen Ausfällungsbedingungen durch Versuche zu ermitteln; sie hängen von der zu bestimmenden Zn-Menge ab. Darüber wird weiter unten näher berichtet werden. Die endgültige Isolierung des $ZnPy_2J_2$ ist durch Behandlung mit Chloroform möglich. Danach kann das $ZnPy_2J_2$ entweder aus der etwa 2 ccm betragenden Lösung mit Chloroform ausgeschüttelt oder aus dem getrockneten Filterrückstand vom Filter extrahiert werden. Das erstere Verfahren (Ausschüttelung mit Chloroform) hat den Nachteil, daß meist etwas zu hohe Zn-Werte (bis zu 20%) erhalten werden; wahrscheinlich werden dabei Spuren KJ vom Pyridin gelöst und zusammen mit letzterem vom Chloroform aufgenommen, so daß die endgültige Titration einen zu hohen Jodbetrag und damit einen dem J' äquivalenten zu hohen $Zn^{\cdot\cdot}$-Wert ergibt.

Das andere Verfahren (Extraktion des $ZnPy_2J_2$ aus dem getrockneten Filterrückstand) mit Chloroform ist in seiner Ausführung etwas umständlicher, aber zuverlässiger. Der kristalline Niederschlag wird dazu auf einem Mikrofilter mit ganz besonders kleinem Asbestpolster abgesaugt, um die Mutterlauge soviel wie möglich zu entfernen; nach Trocknung des Filters und des im Fällungsgefäß verbliebenen Niederschlagsrestes wird alles $ZnPy_2J_2$ mit Chloroform ausgezogen. (Einzelheiten s. weiter unten im experimentellen Teil.) Von dem auf die eine oder andere Weise erhaltenen Chloroformauszug destillierte ich das Chloroform ab und oxydierte nach *L. Winkler* durch Zugabe von reichlich Chlorwasser zu Jodat. (Intermediär erfolgt Bildung von JCl_5 und Hydrolyse zu JO_3'[1].) Das überschüssige Chlor entfernte ich durch Auskochen, säuerte mit Phosphorsäure an, fügte etwas KJ-Lösung zu und titrierte das frei gewordene Jod in bekannter Weise mit $^1/_{100}$ n-$Na_2S_2O_3$-Lösung. 1 ccm $^1/_{100}$ n-$Na_2S_2O_3$ entspricht dann 0,05448 mg Zn.

Für die Bestimmung von 1 mg Zn verbraucht man danach — um ein anschauliches Beispiel für die Empfindlichkeit der Titration zu geben — 18,36 ccm $^1/_{100}$ n-$Na_2S_2O_3$.

Beide Methoden ergaben nicht ganz quantitative Werte: die Ausschüttelungsmethode etwas zu hohe, die Filtrationsmethode zuweilen etwas niedrigere Werte (bis zu 10% zu kleine), wohl infolge der nicht absolut quantitativen Ausfällung. In Anbetracht der geschilderten er-

[1] *L. W. Winkler*, a. a. O.

heblichen Schwierigkeiten kann die letztere Methode immerhin als brauchbar angesehen werden.

In der folgenden Tabelle sind einige mit reinen $ZnSO_4$-Lösungen erhaltene Bestimmungsergebnisse angeführt:

Zn		Verbrauch an $^1/_{100}$n-$Na_2S_2O_3$ in ccm	Abscheidungsverfahren
angewandt in mg	gefunden in mg		
1,6000	1,6091	29,54	Kristallfällung
1,0000	0,9854	18,09	„
0,9270	0,8970	16,47	„
0,8000	0,7940	14,58	„
0,5940	0,5830	10,71	„
0,4000	0,3810	6,99	„
0,4000	0,4100	7,53	Ausschüttelung
0,1980	0,1930	3,54	Kristallfällung
0,1000	0,0900	1,65	„
0,0990	0,1050	1,93	„
0,0990	0,1140	2,09	Ausschüttelung
0,0700	0,0790	1,45	„
0,0495	0,0463	0,85	Kristallfällung
0,0100	0,0108	0,20	Ausschüttelung
0,0050	0,0055	0,10	Kristallfällung
	0,0071	0,13	Ausschüttelung
0,0030	0,00275	0,05	Kristallfällung

Vielleicht lassen sich auf ähnliche Weise auch andere jodide-bildende Kationen, wie z. B. Pb als $CsPbJ_3$, Cd als $CdPy_2J_2$, nach dem Multiplikationsverfahren mikrojodometrisch bestimmen.

Experimenteller Teil.

a) Verfahren nach Ausschüttelung des $ZnPy_2J_2$ mit Chloroform;
b) Verfahren nach kristalliner Fällung des Zn als $ZnPy_2J_2$.

a) Ausschüttelungsverfahren.

Nach diesem Verfahren wurden bekannte neutrale Zn-Lösungen verschiedener Konzentrationen auf etwa 1 ccm eingeengt und mit wenig Wasser in einen kleinen Schüttelzylinder übergespült, dann 0,1 g KJ und 5 bis 6 Tropfen Pyridin (von je etwa 0,02 ccm Größe) zugesetzt und 3- bis 4mal mit je 5 ccm Chloroform ausgeschüttelt. Nach jedem Schütteln muß einige Zeit gewartet werden, bis sich beide Phasen gut getrennt haben und die Chloroformschicht völlig klar ist. Die einzelnen Chloroformauszüge wurden in einen gemeinsamen Jenaer 200-ccm-Erlenmeyerkolben abgelassen. Nach Abdestillation des Chloroforms auf dem Wasserbad

und restloser Entfernung des Chloroforms mit dem Gummiballgebläse wurde der kristalline, seidig-glänzende Abdampfrückstand ($ZnPy_2J_2$) mit 0,5 ccm Methylalkohol eben gelöst (gegebenenfalls unter schwachem Erwärmen) und mit 1 bis 2 Tropfen 25%iger Phosphorsäure angesäuert. Die anschließende Oxydation des J' zu JO_3' erfolgte nach den Angaben von *L. Winkler*[1]: Ich gab 5 bis 10 ccm frisches Chlorwasser (darf nicht älter als einige Tage sein; in brauner Flasche aufbewahren!) zu; dabei trat vorübergehend eine leichte Braunfärbung auf (freies J_2), die jedoch infolge der restlosen Oxydation durch das überschüssige Chlorwasser augenblicklich verschwand. Nach Zugabe von 100 ccm Wasser wurde die Flüssigkeit zur völligen Vertreibung des Chlors etwa 20 Minuten lang stark sieden gelassen (Siedestäbchen oder -steinchen), dann gut abgekühlt, das verdampfte Wasser ergänzt und nochmals mit 5 ccm 25%iger Phosphorsäure stark angesäuert. Die Umsetzung des Jodats zu freiem J_2 erfolgte darauf durch Zufügen einer sehr verdünnten KJ-Lösung (einige Milligramm KJ in 2 ccm Wasser gelöst). Die gelblich bis braun gefärbte Lösung wurde eine Viertelstunde lang im Dunkeln stehen gelassen und schließlich das ausgeschiedene J_2 mit $^1/_{100}$ n-$Na_2S_2O_3$-Lösung (für besonders geringe Mengen Zn mit $^1/_{500}$ n-$Na_2S_2O_3$), gegen Ende mit Zusatz von Stärkelösung, nach *Kolthoff*[2] titriert, bis keine Nachbläuung mehr auftrat.

Berechnung: 1 ccm verbrauchter $^1/_{100}$ n-$Na_2S_2O_3$ entspricht

$$0{,}00005448 \text{ g Zn} = 0{,}05448 \text{ mg Zn} = 54{,}48\,\gamma \text{ Zn}.$$

b) Fällungsmethode.

Bei dieser Methode ist es wichtig, daß die Konzentration des zu bestimmenden Zn, dessen Menge nach dem Ausfall der qualitativen Prüfung oder nach Eindampfen ungefähr abzuschätzen ist, einerseits nicht zu gering ist, anderseits das KJ und das Pyridin in optimaler Konzentration, nämlich zu je etwa 5%, zugesetzt wird. Für Mengen von 0,1 bis 1,0 mg Zn muß das Volum der Lösung 1 ccm, für 0,03 bis 0,1 mg Zn etwa 0,5 ccm betragen. Für noch kleinere Mengen Zn ist ein Volum der Zn-Lösung von 0,1 bis 0,2 ccm erforderlich; die zuzusetzende Menge KJ und Pyridin wird empirisch ermittelt, indem man zunächst ein Körnchen festes KJ in der Zn-Lösung auflöst und ein kleines Tröpfchen Pyridin zufügt und allmählich weitere Körnchen KJ zusetzt: dabei ist mit einem Glasstäbchen zu reiben, bis die Niederschlagsmenge sich nicht weiter vermehrt.

Wie die Isolierungsschwierigkeiten des $ZnPy_2J_2$ überwunden wurden, ist aus der folgenden Beschreibung des Arbeitsganges ersichtlich.

---

[1] *L. W. Winkler*, a. a. O.

[2] *I. M. Kolthoff*, Die Maßanalyse. 2. Bd. Berlin 1928. S. 336.

Die 1 ccm betragende Probelösung mit etwa 0,1 bis 1,0 mg Zn, bzw. bei Mengen von 0,03 bis 0,1 mg Zn etwa 0,5 ccm, wird in ein kleines, mit Ausguß versehenes Jenaer Glasschälchen von etwa 5 ccm Fassungsvermögen gebracht, mit 0,05 g festem KJ versetzt und auf 80 bis 90° erwärmt, worauf man sofort 2 bis 3 Tropfen Pyridin von etwa 0,02 ccm Größe zufügt und die Flüssigkeit einige Minuten abkühlen läßt. Dabei kristallisiert das $ZnPy_2J_2$ in schönen seidig-schimmernden Nädelchen aus. Die völlige Ausfällung wird nach dem Abkühlen durch lebhaftes Reiben mit einem Glasstäbchen unterstützt. Darauf ist sofort zu filtrieren, weil bei längerem Stehen das Pyridin entweicht und die erhaltenen Kristalle sich dann in der pyridinarmen KJ-Lösung allmählich wieder auflösen.

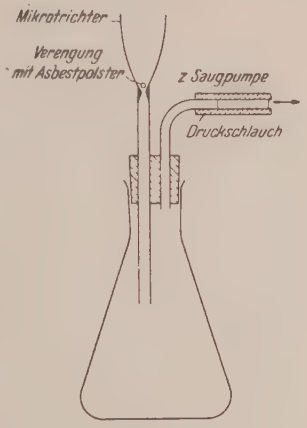


Abb. 8.

Die Anordnung der Filtrationseinrichtung geht aus der Abb. 8 hervor; sie besteht aus einem Jenaer 200-ccm-Erlenmeyerkolben mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen, in den ein Mikrotrichter und eine gebogene Glasröhre zum Anschluß an die Saugpumpe eingesetzt wird. Der Mikrotrichter besitzt am Übergang von Kelch zu Hals eine innere Verengung von etwa 1 mm Durchmesser, auf die mit zwei passenden Drähten von beiden Seiten her ein *möglichst kleines trockenes* Asbestpolster, etwa 1 bis 2 cmm groß, gestopft wird. Zur Verdichtung dieses Polsters wird noch eine dünne Schicht allerfeinsten aufgeschlämmten Asbestes aufgegossen und festgesaugt. Durch die Kleinhaltung des Asbestpolsters wird bezweckt, daß durch letzteres so wenig wie möglich von der Mutterlauge zurückgehalten wird.

Auf diesem Mikrofilter werden die im Glasschälchen befindlichen $ZnPy_2J_2$-Kristalle abgesaugt und mit dem Filtrat möglichst vollständig übergespült, was jedoch nicht restlos gelingt, weil stets ein Teil der sehr leichten Kriställchen auf der Flüssigkeit schwimmt und infolgedessen die Flüssigkeit unter der Kristallhaut hinweggleitet, während die Kristalle an der Wandung des Schälchens hängen bleiben. Zur möglichst vollständigen Entfernung der Mutterlauge schiebt man in den Trichterhals ein zugespitztes Filtrierpapierröllchen und saugt die letzten Tropfen Mutterlauge kräftig in das Papierröllchen hinein. Schälchen, Mikrotrichter und Glasstab werden bei ungefähr 80° kurz getrocknet und der Trichter dann wieder in den Gummistopfen gesteckt. In das Glasschälchen, in dem sich nun die restlichen $ZnPy_2J_2$-Kristalle und eingetrocknetes KJ befinden, wird der Salzrückstand sorgfältig mit dem Glasstäbchen mit

Chloroform verrieben (Lösung des $ZnPy_2J_2$ in Chloroform) und so mehrmals auf dem Mikrofilter in einen neuen Erlenmeyerkolben abgesaugt, wobei das KJ ungelöst auf dem Filter zurückbleibt. Um auch in dem Asbestfilter sitzendes, möglicherweise vom KJ umschlossenes $ZnPy_2J_2$ herauszulösen, wird das Asbestpolster mit einem Platindraht herausgeschoben, die am Trichter haftende Salzkruste abgekratzt, alles ebenfalls mit Chloroform gut verrieben und durch ein anderes Mikrofilter gleicher Art in denselben neuen Erlenmeyerkolben abgesaugt. Das so durch mehrmaliges Ausziehen mit Chloroform erhaltene Filtrat, das jetzt alles Zn als $ZnPy_2J_2$ in Chloroform gelöst enthält, wird, wie beim vorigen Verfahren (s. unter *a*) angegeben, weiter behandelt.

Zusammenfassung.

1. Es wird eine Methode zur modifizierten Identifizierung des Zinks als Rinmannsgrün angegeben, nach der das $Zn^{\cdot\cdot}$ erst als blaues Zn-Co-Hg-doppelrhodanid gefällt und dieses zu Rinmannsgrün verglüht wird: Erfassungsgrenze: 0,2 γ Zn.

2. Es wird eine Methode zum beschleunigten Nachweis von $Zn^{\cdot\cdot}$ im Leitungswasser beschrieben.

3. Es wird die Brauchbarkeit der Nachweise von $Zn^{\cdot\cdot}$ und $Cd^{\cdot\cdot}$ als Brom- und Jod-Pyridin-Doppelverbindungen untersucht. Es werden die Kristallformen und -systeme sowie das kristalloptische Verhalten besprochen und dabei festgestellt, daß beide, einzeln wie auch nebeneinander, auf einfache Weise durch ihr verschiedenes Verhalten im parallel-polarisierten Licht unterschieden werden können. Die Cd-Verbindung kann außerdem noch durch Räucherung über Schwefelwasserstoff oberflächlich in CdS übergeführt werden, worauf die Kristalle unter Beibehaltung ihrer Form eine gelbe Farbe annehmen.

4. Ferner wird über eine neue Kristallreaktion zum Mikronachweis von $Cd^{\cdot\cdot}$ mit einem KJ-Pyridinreagens berichtet (gestreckte Sechsecke); Erfassungsgrenze 0,5 γ Cd.

5. Es wird eine Methode zur Mikrobestimmung kleiner Zinkmengen (3 γ bis 1 mg) angegeben, nach der $Zn^{\cdot\cdot}$ zunächst als $ZnPy_2J_2$ isoliert und dann nach dem *Winkler*schen Multiplikationsverfahren in Form von 12 Äquivalenten Jod mit $^1/_{100}$ n-$Na_2S_2O_3$-Lösung titriert werden kann.

Summary (*L*).

1. A modified method of identification of zinc in the form of Rinmanns Green is given, in which $Zn^{\cdot\cdot}$ is at first precipitated as blue double Zn-Co-Hg rhodanide, which is incinerated afterwards into Rinmanns Green. Limit of identification: 0,2 γ Zn.

2. An accelerated test of $Zn^{\cdot\cdot}$ in pipe-water is described.

3. The way to use the test of $Zn^{\cdot\cdot}$ and $Cd^{\cdot\cdot}$ as double bromine and iodine pyridine compound is investigated. Crystal forms as well as systems and

the optical crystal behaviour are determined and discussed. It is established that either alone or in mixtures, each of these metals can be distinguished in an easy way, on account of their different behaviour in parallel polarised light. Moreover, the Cd compound being heated over hydrogen sulfide, a thin shell of CdS grows on its surface, leaving unchanged the cristal form, while the colour becomes yellow.

4. A new cristal reaction for the microdetection of $Cd^{\cdot\cdot}$ with a KI-pyridine reagent is reported (large rectangles). Limit of identification: 0,5 γ Cd.

5. A method of microdetermination of very small quantities of zinc is given (3 γ up to 1 mg.). After isolating the zinc as $ZnPy_2I_2$, it is titrated with $Na_2S_2O_3$ n/100 according to *Winkler*'s method of multiplication in the form of 12 iodine equivalents.

Résumé *(W)*.

1° L'auteur donne une modification de la méthode de recherche du zinc par la réaction du vert de Rinmann. On précipite tout d'abord le mercuri-thiocyanate double de zinc et de cobalt de couleur bleue que l'on calcine pour obtenir le vert de Rinmann. Limite de perceptibilité: 0,2 γ de zinc.

2° On décrit une méthode rapide d'identification du Zn dans l'eau de conduite.

3° Une étude a porté sur l'utilisation de l'identification de Zn et de Cd par les bromures et iodures doubles de pyridine. L'auteur a déterminé les formes et les systèmes cristallins ainsi que le comportement cristallo-scopique des combinaisons. Il s'ensuit que les deux éléments, seuls, ou en présence l'un de l'autre, peuvent être reconnus à leurs comportements différents en lumière polarisée parallèle. De plus, la combinaison du cadmium exposée aux vapeurs d'hydrogène sulfuré se recouvre d'une couche de sulfure de cadmium, si bien que les cristaux, tout en conservant leur structure, prennent une coloration jaune.

4° L'auteur donne ensuite quelques renseignements sur une nouvelle réaction cristalloscopique pour une recherche microchimique du cadmium au moyen du réactif KI-pyridine (rectangles allongés). Limite de percepti-bilité: 0,5 γ de cadmium.

5° L'auteur donne enfin une méthode de microdosage du zinc (de 3 γ à 1 mg.); le zinc est tout d'abord isolé comme $ZnPy_2I_2$; il est ensuite titré par une solution n/100 de $Na_2S_2O_3$ d'après le procédé de *Winkler* dit «procédé de multiplication» sous forme de 12 équivalents d'iode.

Springfield, Penna., USA.

Systematische Untersuchungen auf dem Gebiete der qualitativen organischen Mikroanalyse.

Von

H. K. Alber.

Mit 12 Abbildungen.

(Eingelangt am 1. März 1941.)*

Einleitung.

F. Emich hat in seinen grundlegenden Arbeiten auf dem Gebiete der reinen und angewandten Mikrochemie besonderes Augenmerk auch der Identifizierung von organischen Verbindungen zugewendet[1,2,3]; durch logische Verknüpfung der von ihm entwickelten Erfassungsreaktionen, präparativen Arbeitsverfahren und qualitativen Elementaranalysen konnte in der Mehrheit der vorliegenden Fälle die Erkennung einer unbekannten Substanz erfolgen. Da aber *Emich* eine besondere Vorliebe für planmäßiges Arbeiten hatte, war es nicht verwunderlich, daß er im Jahre 1933 dem Verfasser dieser Abhandlung den Ratschlag gab, „sich dem vielversprechenden Arbeitsgebiet der *systematischen* qualitativen organischen Mikroanalyse zuzuwenden, welches noch wenig bearbeitet ist".

Verschiedene Autoren, wie z. B. *S. P. Mulliken*,[4] *H. Staudinger*,[5] *O. Kamm*,[6] *R. L. Shriner* und *R. C. Fuson*,[7] haben systematische Arbeitsgänge für die qualitative organische Analyse mit den normalerweise zur Verfügung stehenden Mengen ausgearbeitet, die rasche Fortschritte in der sicheren und eindeutigen Erkennung unbekannter Verbindungen bewirkten. Diese Arbeitsgänge haben sich in der Folgezeit in den Lehrplänen amerikanischer Hochschulen außerordentlich bewährt, scheinen aber in europäischen Unterrichtsstätten nicht sehr verbreitet zu sein. Obwohl durch die Forschungen auf dem Gebiete der Naturstoffe, Vitamine, Hormone usw. eindrucksvoll die Notwendigkeit der qualitativen organischen Mikroanalyse erwiesen worden ist, so ist doch eine systematische Übertragung der erwähnten Arbeitsgänge auf das Gebiet kleiner Sub-

* Der Post am 14. Jänner 1941 übergeben.

stanzmengen nicht erfolgt. Auf die Wichtigkeit solcher Untersuchungen ist allerdings gelegentlich mit Nachdruck hingewiesen worden.[8,9]

Seit 1938 veröffentlichen *D. G. Foulke* und *F. Schneider*[10,11,12,13] Untersuchungen unter dem Titel: „Microtechnique of Organic Qualitative Analysis", die ursprünglich auf dem Arbeitsgang von *Kamm*,[6] und später auf dem von *Mulliken* und *Huntress*[14] aufgebaut sind; da der letztere bis jetzt noch nicht im Druck erschienen ist, kann ein abschließendes Urteil über seine Zweckmäßigkeit nicht gefällt werden. Nicht unerwähnt sollen in diesem Zusammenhang die Bestrebungen von *L. Kofler* und seiner Schule[15] bleiben, die besonders in dem Teilgebiet der mikroskopischen Methoden zur Bestimmung von physikalischen Konstanten im Gang der Identifizierung organischer Verbindungen von Wichtigkeit sind.

Der folgende Beitrag ist eine zusammenfassende Übersicht über die Versuche des Verfassers, einen systematischen Arbeitsgang der qualitativen organischen Mikroanalyse zu entwickeln, der im wesentlichen auf dem Gang von *Shriner* und *Fuson*[7] aufgebaut ist. Eine Zusammenfassung in diesem Augenblick erscheint aus zweierlei Gründen zweckmäßig zu sein: 1. will der Verfasser dem Anreger dieser Arbeiten, deren Veröffentlichung für den 80. Geburtstag *Emichs* geplant war, hierdurch ehrende Anerkennung erweisen; 2. scheint eine Fortsetzung dieser Untersuchungen durch äußere Umstände in Frage gestellt zu sein. Wesentliche Teile dieser Arbeiten sind schon veröffentlicht oder in Vorträgen vor wissenschaftlichen Vereinigungen zusammengefaßt worden.[16–25]

Die ersten Versuche wurden im Jahre 1933 in der Kärntner Landes-Versuchs- und Untersuchungsanstalt, Klagenfurt, Vorstand Dr. *Josef Pirker*, begonnen; auswählende Versuchsreihen wurden von Studenten in Kursen aus organischer qualitativer Analyse[26] und von erfahrenen Chemikern in Sommerlehrgängen an der New York University, Washington Square College, New York, in den Jahren 1935 und 1936 ausgeführt. In den folgenden Jahren wurden diejenigen Verfahren, die sich in den Händen von Studenten als zweckmäßig erwiesen hatten, weiter ausgebaut und jedes einzelne in seiner endgültigen Form an zumindest 100 organischen Verbindungen erprobt. Gleichzeitig wurden Verbindungen aus den wissenschaftlichen Untersuchungen der Biochemical Research Foundation, Philadelphia, Penna., Vorstand Dr. *Ellice McDonald*,[19] in die Untersuchungen eingeschlossen, die in den meisten Fällen als „Unbekannte" der mikrochemischen Abteilung zur Analyse übergeben worden waren. Der Verfasser ist allen, die ihn während dieser langjährigen Versuche durch Rat oder praktische Mitarbeit unterstützten, zu größtem Dank verpflichtet.

Auf Grund dieser sorgfältigen, unparteiischen Auswahl der Verfahren sollte man in allen Fällen günstige Ergebnisse erwarten können. Eine Bestätigung, Verbesserung und Weiterentwicklung ist aber nur dann zu

erhoffen, wenn möglichst viele Kontrollversuche von verschiedenen Mikrochemikern an praktischen Fällen durchgeführt und in der Fachliteratur bekanntgegeben werden. Der Verfasser betrachtet dies als eine grundlegend wichtige Forderung nicht nur für dieses Teilgebiet, sondern für alle mikrochemischen Untersuchungen. Langjährige Erfahrung hat gezeigt, daß individuelle Eigentümlichkeiten für die erfolgreiche Durchführung von mikrochemischen Arbeitsmethoden von ausschlaggebender Bedeutung sind.

Mit geringer werdenden Substanzmengen steigern sich die experimentellen Schwierigkeiten, denen man in der qualitativen organischen Analyse begegnet, ganz unverhältnismäßig. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften der zu prüfenden Substanz sind neben den zur Verfügung stehenden Materialmengen die wichtigsten Faktoren, die die Auswahl der günstigsten Arbeitsmethode beeinflussen. Es ist unter diesen Umständen nahezu ausgeschlossen, eine Erfassungsgrenze für die Identifizierung einer unbekannten organischen Verbindung anzugeben; immerhin kann man behaupten, daß erfahrungsgemäß Mengen zwischen 1 und 20 mg in den meisten Fällen genügen werden, wenn eine schon in der Literatur beschriebene *feste* Verbindung vorliegt. Im Falle einer *flüssigen* Verbindung wird man jedoch die 5- bis 20fache Menge als an der unteren Grenze liegend ansprechen müssen. Die des öfteren vertretene Ansicht, daß einige Zehntelmilligramm für die Identifizierung genügen, kann wohl nur in Ausnahmsfällen, in denen eben schon gewisse Anhaltspunkte vorliegen, als richtig anerkannt werden. Eine Verallgemeinerung ist gar nicht mehr erlaubt, wenn Mischungen von zwei oder mehreren Komponenten vorliegen. Sogar eine scharfe Umgrenzung des Begriffes „Mikro" ist im Gebiete der qualitativen organischen Mikroanalyse nicht mehr zweckmäßig: man muß sich mit der allgemeinen Feststellung zufrieden geben, daß unter ungünstigen Verhältnissen noch Dezigrammverfahren eingeschlossen werden müssen, während unter analytisch oder präparativ günstigeren Verhältnissen die gleichen Mengen schon in das Gebiet der Halbmikroanalyse zu verweisen sind.

Der Verfasser stellte sich von Beginn an die Aufgabe, den Arbeitsgang so allgemein anwendbar als möglich zu gestalten, damit er mit gleich guten Ergebnissen in einem ausgezeichnet eingerichteten analytischen Laboratorium oder in einem synthetisch-organischen Laboratorium ohne besondere Einrichtungen für analytische Arbeiten Verwendung finden könnte; außerdem mußte er sich für die Aufnahme in Lehrkurse an höheren Lehranstalten und Universitäten eignen. Zu diesem Zweck wurden am Beginn der experimentellen Arbeiten einige Leitsätze aufgestellt, die außerdem die Auswahl der geeignetsten Verfahren nach den Ergebnissen von Vergleichsversuchen ermöglichten:

1. Die Verwendung von bekannten oder leicht zugänglichen Reagenzien

und billigen Arbeitsgeräten und die Wahl von zeitsparenden Methoden ist vorzuziehen.

2. Es ist notwendig, jedes Verfahren an Hand zahlreicher Verbindungen mit möglichst verschiedenartigen Eigenschaften zu prüfen, da die Einflüsse von organischen Gruppen, von innermolekularen Lagerungen und von physikalischen Eigenschaften in vielen Fällen nicht vorauszusehen sind.

3. Der Vorzug soll denjenigen Methoden gegeben werden, die Anspruch auf geringste Substanzmengen erheben und eine Wiederverwendung des größten Teiles der unveränderten Probe erlauben, um zwei oder mehr physikalische Eigenschaften an ein und derselben kleinen Substanzmenge bestimmen zu können.

4. Organische Verbindungen, wie sie im Handel erhältlich sind, erfüllen alle Anforderungen bezüglich des erwünschten Reinheitsgrades. Es ist keineswegs zweckmäßig, Substanzen eines besonders hohen Reinheitsgrades auszuwählen; besonders wenn Mischungen vorliegen, würde die dann notwendige weitgehende Reinigung kleiner Substanzmengen zu unerlaubten Substanzverlusten führen und eine Identifizierung der Verbindung sogar manchmal in Frage stellen. Ausgenommen von dieser Feststellung ist natürlich die Reindarstellung einer Substanz vor der endgültigen quantitativen Elementaranalyse und Konstitutionsermittlung.

5. Den Vorzug verdienen solche Arbeitsgeräte, die leicht zu reinigen sind oder, wie z. B. Capillaren, nach Gebrauch weggeworfen werden. Der große Vorteil vieler mikrochemischer Verfahren ist in vielen Fällen durch die langwierige oder schwierige Reinigung der verwendeten Apparate aufgehoben, eine Tatsache, die in der mikrochemischen Literatur leider nicht genügend Berücksichtigung gefunden hat.

6. Arbeitsverfahren, welche die Möglichkeit einer halbquantitativen Auswertung der Ergebnisse beinhalten, sollen unbedingt den Vorzug genießen. Eine annähernde Schätzung auf 5% ist meistens ausreichend, besonders wenn man die große Zeitersparnis gegenüber einer quantitativen Bestimmung in Rechnung zieht. Außerdem rufen schon geringste Beimengungen einer z. B. schwer abtrennbaren zweiten Komponente Änderungen von der obenerwähnten Größenordnung hervor.

Die wichtigsten Stufen der bisher bekannt gewordenen Arbeitsgänge[4–7] für die qualitative organische Analyse können wie folgt schematisch eingereiht werden:

A. Reinigung der organischen Verbindung oder Trennung eines Gemisches in die Einzelkomponenten.

B. Prüfung der unbekannten Substanz in der folgenden Ordnung:

1. Erhitzungsprobe.
2. Bestimmung der physikalischen Eigenschaften.

3. Qualitative Elementaranalyse.
4. Löslichkeitsverhalten.
5. Reaktionen mit Spezialreagenzien.

C. Suche in der Literatur auf Grund der wahrscheinlich gemachten Klasse.

D. Identifizierung durch die Darstellung von Derivaten und gegebenenfalls durch quantitative Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung.

Diese Einteilung ist im folgenden beibehalten, nur wurden die Gruppen A und D vereinigt, da in dieser Weise viele präparative Einzelheiten gemeinsam besprochen werden können.

Es soll noch einmal betont werden, daß, begründet durch Raummangel, in der folgenden Übersicht jeder Literaturhinweis in Wirklichkeit eine *Erfahrung* auf Grund zahlreicher Vergleichsversuche darstellt und diese Abhandlung daher nicht als eine Literaturübersicht an sich bewertet werden soll.

Experimenteller Teil.

A und D. Reinigung organischer Verbindungen und Herstellung von Derivaten.

Bei der Behandlung[25] eines so umfangreichen Gebietes kann kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben werden, um so mehr als viele an sich interessante und wichtige Einzelheiten in den experimentellen Teilen von physikalisch-chemischen, organischen oder biologischen Untersuchungen verborgen sind. Für die vorliegenden Untersuchungen wurden hauptsächlich die Dezi-, Zenti- und Milligrammverfahren der Arbeiten und Zusammenfassungen von *Benedetti-Pichler*[27,28], *Bernhauer*,[29] *Cheronis*,[30] *Dadieu*,[31] *Emich*[1,2,3], *Erdös*,[32] *Foulke* und *Schneider*[10,11,12], *Garner*,[9] *Niederl*,[33] *Soltys*[34] und *Wright*[35] berücksichtigt.

1. *Waagen:* Man benötigt häufig ein einfaches, leicht transportierbares und billiges Instrument, das rasch Substanzmengen von 1 bis 25 mg mit einer Empfindlichkeit von ungefähr 0,1 mg zu wägen erlaubt. *A. Friedrich*[36] beschrieb eine Abänderung der *Emich*schen *Salvioni*-Waage[3] (S. 56), die nun vom Verfasser noch etwas verbessert wurde,[25] z. B. durch die Anbringung eines permanenten Gehäuses, eines Spiegels zur Vermeidung der Parallaxe während des Ablesens, zweier Metallstäbchen zur Einschränkung der Schwingungen der Feder nach Einstellung mit dem Hebelarm usw. (Abb. 1).*

Sehr bewährt hat sich auch die Torsionswaage von Hartmann und Braun, besonders, wenn eine höhere Empfindlichkeit bis zu 5 γ erwünscht

* Die meisten der in dieser Abhandlung angeführten Arbeitsgeräte können von Arthur H. Thomas Co., Philadelphia, Penna., oder Mr. Carl von Czörnig, Radnor, Penna., USA., bezogen werden.

ist. Ein Instrument mit einem Wägebereich von 10 mg gab unverändert empfindliche und reproduzierbare Ablesungen über einen Zeitraum von mehr als 3 Jahren. Instrumente der Smith-Roller Company, Bethlehem, Penna., sind ungefähr gleichwertig.

2. *Mechanische Trennung:* Wenn *feste* Substanzen in Mischung vorliegen, so gibt die Beobachtung mittels eines Polarisationsmikroskops in kürzester Zeit ohne Zerstörung der Probe wertvolle Aufschlüsse. Die einzelnen Komponenten, die sich durch ihre Kristallgestalt oder durch ihr optisches Verhalten unterscheiden mögen, werden durch

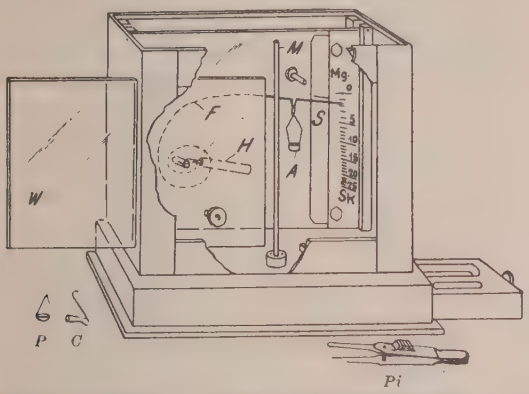


Abb. 1. Verbesserte Federwaage für präparatives Arbeiten. Schematisch. Erklärung der Buchstaben: *A* = Aluminiumschälchen; *C* = Capillare zum Wägen; *P* = Platinschälchen; *Pi* = Pinzette; *H* = Hebel; *F* = Feder; *S* = Spiegel; *Sk* = Skala; *M* = Metallstäbchen; *W* = verschiebbare Vorderwand aus Glas.

mechanisches Auslesen mittels einer feinen Nadel oder eines Glasstäbchens[3,27,37] getrennt. Diese Verfahren sind in schwierigeren Fällen überaus ermüdend und zeitraubend: die Handhabung feiner Nadeln unter Vergrößerungen bis zu 100fach wird durch den Gebrauch eines bewährten mikrochemischen Manipulators[38] wesentlich erleichtert, wie dies z. B. aus einer Versuchsreihe von *Rodden* und dem Verfasser[21] ersehen werden kann.

Wenn der feste Bestandteil in einer Flüssigkeit suspendiert ist und den mengenmäßig kleineren Anteil der Mischung vorstellt, erfolgt die Trennung am besten in einem Sedimentiertrichter; eine zweckmäßige Form ist später unter *Extraktion* beschrieben (Abb. 3; S. 303).

3. *Zerkleinern und Mischen:* In mehreren Verfahren der qualitativen Analyse ist die Herstellung homogener Mischungen von zwei oder mehreren Komponenten oder die Zerkleinerung einer Komponente auf eine bestimmte Teilchengröße notwendig. In *Emichs* Laboratorium wurden schon in den Jahren 1929 bis 1931* Versuche zur verlustfreien

* Unveröffentlichte Versuche von Dr. *E. Schally* und *H. K. Alber*.

Zerkleinerung in einem Mikrodiamantmörser durchgeführt. Obwohl diese Mikromörser für harte Gegenstände geeignet waren, arbeiteten sie nicht zufriedenstellend mit weicheren Substanzen, wie man sie vorwiegend in der organischen Analyse antrifft. In der Zwischenzeit wurde vom Verfasser ein Mikromörser aus Porzellan konstruiert,[25] der eine Zerkleinerung von Zenti- und Milligrammengen mit nur geringen Verlusten und eine gründliche Mischung mehrerer Komponenten erlaubt. Die wirksame Innenoberfläche des Mikromörsers (Abb. 2) hat die Form eines umgekehrten Bienenstockes, der sich von 20 auf 7 mm verengt. Das Verhältnis der Radien der Kugelkappen des Pistills *P* und des Mörsers *M* ist wesentlich für eine wirksame Zerkleinerung. Um eine sichere Auflage während der Handhabung des Mikromörsers zu gewährleisten, ist sein Boden erweitert. Diese Mörser können natürlich auch aus Achat, wie z. B. aus Mullite (Coors Co., Denver, Colorado, U. S. A.), oder anderen harten Materialien hergestellt werden.

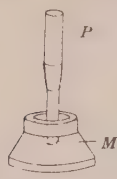


Abb. 2. Mikromörser aus Porzellan mit Pistill. $^1/_2$ natürliche Größe.

4. *Eindampfen und Trocknen:* Um die zeitraubenden Verfahren des Konzentrierens oder Eindampfens von Lösungen zu beschleunigen, wird man verminderten Druck immer dann anwenden, wenn der flüchtige Anteil nicht zurückgewonnen werden muß. Neben dem sehr zweckmäßigen Verfahren von *Soltys*[34] ist besonders der Röhrenexsiccator von *Abderhalden* zu empfehlen, dessen Gebrauch schon früher in dieser Zeitschrift beschrieben worden ist.[39]

Siedeverzug und Stoßen stören und führen zu beträchtlichen Verlusten. Von der großen Zahl der vorgeschlagenen Verhinderungsmittel sind solche vorzuziehen, die keine Fremdkörper in die Lösung einführen. Gute Erfahrungen wurden mit den Mikrosiedesteinen von *Soltys*[34] gemacht: die Hufeisencapillaren des Verfassers[3,40,41] verringerten die Verluste mit den von *Soltys*[34] beschriebenen Mikrosiedecapillaren. Ein Aufrauhen der inneren Oberflächen des Verdampfungsgefäßes hilft schon in einigen Fällen; dies erklärt auch das verringerte Stoßen bei Gebrauch von wiederholt benützten Glasgeräten.

Die Anwendung eines Vakuums ist ausgeschlossen, wenn die zu verdampfende Flüssigkeit oder die während des Eindampfens ausgeschiedenen Festkörper die unangenehme Eigenschaft des „Kriechens oder Kletterns" aufzeigen. Dies wird am besten durch Aufblasen von *warmer* Luft auf die Oberfläche der Flüssigkeit[42] verhindert; die Erhitzung von oben mit elektrisch geheizten Ringen[38] ist ein anderes Verfahren, bei dem die Temperatur der Flüssigkeit einige Grade unterhalb der Verdampfungstemperatur gehalten werden soll; Einzelheiten über das Eindampfen von Extrakten können aus den Versuchen von *Batt* und *Alber*[22] ersehen werden.

Feste oder flüssige Verbindungen sind vor der Bestimmung der

physikalischen Eigenschaften zu trocknen; wenn sie hygroskopisch sind, ist eine Wiederaufnahme von Wasser zu verhindern. Die Entfernung von Kristallwasser, Kristallalkohol, von adsorbierten Lösungsmitteln oder flüchtigen Verunreinigungen an festen Verbindungen ist ein sehr wichtiger Schritt in der Reinigung von nichthygroskopischen Substanzen. Dies ist schon früher ausführlich behandelt worden[18,39]; diese Arbeit enthält auch Angaben über den Einfluß des gewählten Dezi-, Zenti- oder Milligrammverfahrens auf die *Ausbeute* in mikropräparativen Arbeiten.

5. *Temperaturmessung:* Das Quecksilberfaden-Glasthermometer ist wohl das einfachste Gerät für die Bestimmung der Temperatur von Heizkörpern oder Reaktionstemperaturen. Zweckmäßige Formen für die Mikroanalyse sind die kurzen Thermometer von 80 mm Länge mit Unterteilung in 5°[2,3] oder die Mikrothermometer von 50 mm Länge mit Unterteilung in 2°.[41] Der Gebrauch von Thermoelementen ist durch den hohen Preis der notwendigen elektrischen Anzeigeinstrumente (Millivoltmeter) eingeschränkt; außerdem sollen sie nicht in Kontakt mit organischen Verbindungen kommen, um katalytische Einflüsse auszuschalten.

6. *Destillation: Bernhauer*[29] (S. 47) behandelt eingehendst die Destillation unter Atmosphärendruck und die Vakuumdestillation unter Berücksichtigung des zur Verfügung stehenden Flüssigkeitsvolumens. Es muß hier betont werden, daß viele der in der Literatur beschriebenen Mikrodestillationsapparate zwar eine scharfe Fraktionierung erlauben, aber so sehr für einen Sonderfall gebaut sind, daß ihre Anwendung für allgemeine Zwecke nicht vorteilhaft erscheint. Außerdem sind diese Apparate häufig außerordentlich schwer zu reinigen. Aus diesen Gründen verdienen der Mikrofraktionierungsapparat des Verfassers[41] oder ähnliche Konstruktionen[34] den Vorzug. 50 bis 500 cmm Flüssigkeit können unter Atmosphärendruck oder im Vakuum fraktioniert destilliert werden. Die am Glasstopfen aufgehängten Mikrothermometer erlauben die Schätzung der Destillationstemperatur auf ungefähr 1 bis 2° und dienen gleichzeitig als eine Fraktionierkolonne. Ein besonderer Vorteil ist die Möglichkeit einer leichten und raschen Reinigung des Apparats, so daß z. B. in einem Fall über 50 Destillationen in einem Tag ausgeführt werden konnten.[40]

Für den *Milligrammbereich* dienen *Emichs* Fraktionierröhrchen[3] (S. 33) und *Benedetti-Pichlers* Capillarröhrchen[2,3,43]; über Vergleichsversuche mit diesen Verfahren ist kurz an anderer Stelle berichtet worden.[18] Die Capillarröhrchen eignen sich besonders für hochviskose Flüssigkeiten; Versuche mit 5 bis 10 cmm Äthylenglykol, Glycerin (hygroskopisch!), Nitrobenzol, Chlorbenzol und einigen Schwefel-, Arsen- und Selenverbindungen bestätigten diese Annahme. Die beiden obgenannten Verfahren sind in den Destillationscapillaren von *Gettler* und *Fine*[44] kombiniert worden, die sich nach vorläufigen Versuchen nur für größere Flüssigkeitsmengen von 20 bis 100 cmm bewähren.

Die Destillation im strömenden Wasserdampf wird in Apparaten nach dem Prinzip von *Pozzi-Eskot*[29] (S. 69),[32] durchgeführt, wobei besonders auf die verbesserte Anordnung nach *Soltys*[34] hingewiesen wird.

7. *Extraktion:* Die Trennung von festen oder flüssigen Bestandteilen einer Mischung, die Isolierung von aktiven Komponenten und deren Reinigung werden in schonendster Weise mittels Extraktion durchgeführt. Zahlreiche Verfahren sind für ebenso zahlreiche Sonderfälle entwickelt worden. Ein eingehendes Studium wurde von *Batt* und dem Verfasser in Angriff genommen,[22] um die allgemein gültigen Grundlagen der kontinuierlich arbeitenden Mikroextraktionsverfahren nach *Soxhlet* für feste Substanzen aufzufinden. Zusammenfassend soll hier gesagt werden, daß ein guter Mikroextraktionsapparat vor allem Perkolation, d. h. ununterbrochenen Durchlauf des Lösungsmittels durch die zu extrahierende Substanz zulassen soll; die Substanz soll sich in einem Gefäß nach Art der *Donau*schen Platinschälchen befinden; die wirksame Oberfläche des Rückflußkühlers soll möglichst klein sein; das kondensierte Lösungsmittel hingegen soll über eine möglichst große Oberfläche der festen Substanz — z. B. mittels eines Zackenkranzes — verteilt werden; das Verhältnis der Volumanteile des Lösungsmittels in der Extraktionshülse (Schälchen) zum ganzen Lösungsmittelvolumen soll ungefähr 1:50 sein; das Aufnahmegefäß für den Extrakt soll so leicht als möglich gehalten werden; am geeignetsten erscheint ein Platinkonus, damit die Verluste durch Kriechen beim Eindampfen verringert werden; der durch einen Außenschliff mit dem Extraktionsapparat verbundene Rückflußkühler soll das Platinschälchen (Extraktionshülse) tragen; eine gleichmäßige Wärmeübertragung von allen Seiten ist durch einen elektrisch geheizten Zylinder ermöglicht; schließlich soll sowohl das Gewicht des Extrakts als auch das des Rückstandes genau bestimmbar sein.

Es ist leicht einzusehen, daß keiner der bisher bekannt gewordenen Apparate alle diese Bedingungen erfüllt. Die besten Ergebnisse (mit gewissen Einschränkungen) werden mit den Mikroextraktoren von *Titus* und *Meloche*[45] und *Gorbach*[46] erzielt.

Während das Arbeiten im Spitzröhrchen[2,3] für einfache Extraktionen im Zentigrammbereich zweckmäßig ist, eignet sich das Arbeiten im ausgezogenen Röhrchen nach *Emich*[2,3] für den Milligrammbereich; die leichtere Flüssigkeit wird mit einer Capillarpipette von der schwereren Flüssigkeit oder dem festen Rückstand abgehebert. Ein Beispiel für das Ausschütteln kleiner Flüssigkeitsmengen in Capillaren ist das Verfahren von *Niederl*[47]; *Browning*[48] beschreibt einen praktischen Scheidetrichter für das Milligrammverfahren.

Die bisher erwähnten Arbeitsverfahren sind jedoch ungeeignet für die Behandlung von Mischungen, bestehend aus mehreren Flüssigkeiten, die durch planmäßiges Ausschütteln mit Wasser, Basen, Säuren und

organischen Lösungsmitteln in die einzelnen Bestandteile zerlegbar sind. Eine Trennung der verschiedenen Schichten wird schwierig, wenn sich ein fester Niederschlag in der Flüssigkeit bildet. Diese Schwierigkeiten sind in einem verbesserten Scheidetrichter auf ein Mindestmaß reduziert worden. Er eignet sich sowohl für Sedimentieren als auch Ausschütteln von Zentigrammen und Milligrammen fester Substanzen und für einige Kubikzentimeter Flüssigkeit.[25] Der Apparat (Abb. 3) besteht aus einem Rohr *R* von ungefähr 7 mm Innendurchmesser und 15 ccm Fassungsraum, das mit 0,1-ccm-Teilungen versehen ist. Der Glasstopfen *S* verschließt den birnenförmigen Oberteil, der Hahn *H* den konisch zulaufenden graduierten Teil. Der Hahn *H* verbindet in Stellung *A* durch die gebogene Bohrung *C* mit der Auslaufspitze *Sp*, um eine sorgfältige Trennung der Flüssigkeitsschichten durch Ablassen zu erzielen. In der Stellung *B* befindet sich die Kammer *K* von 70 bis 150 cmm Fassungsraum unter dem konischen Rohrteil, so daß Niederschläge oder schwerere Flüssigkeiten absitzen und durch Drehung des Hahnes dem ganzen System entzogen und dann wieder zugeführt werden können. Gute Erfolge werden erzielt, wenn Änderungen im Löslichkeitsverhalten durch Aussalzen bewirkt werden müssen. Der Apparat findet auch pharmazeutische Anwendung für die Perkolation von getrockneten Kräutern, Blättern usw.

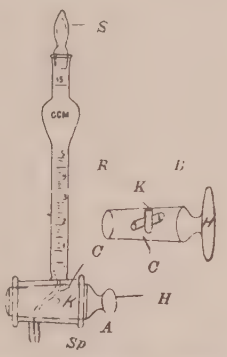


Abb. 3. Verbesserter Scheide- und Sedimentiertrichter. 1/2 natürliche Größe. Erklärung der Buchstaben im Text.

8. *Sublimation:* Die von *Soltys*[49] beschriebenen Apparate bewähren sich für die Sublimation unter Atmosphärendruck und im Vakuum für Materialmengen in der Größenordnung von Dezi- und Zentigrammen, während der Apparat von *Klein* und *Werner*[50] oder *Emich*s ausgezogene Röhrchen[2,3] für die Milligrammverfahren vorzuziehen sind. Wenn aber ein elektrischer Heiztisch zur Verfügung steht, werden nach dem Verfahren von *Fischer*[51] noch kleinere Substanzmengen bis herunter zu einigen γ der Sublimation zugänglich. Durch die gleichzeitige mikroskopische Betrachtung des Vorganges wird die Identifizierung wesentlich erleichtert. Deshalb sind diese Verfahren sehr empfehlenswert, obwohl elektrische Heiztische kostspielig sind. Es ist aber die Überzeugung des Verfassers, daß solche Heiztische ein „Muß" in der allgemeinen Ausrüstung jedes auch nur teilweise an mikrochemischen Arbeiten interessierten Laboratoriums sind.

9. *Reinigung durch Kristallisation:* Die hauptsächlichsten Operationen sind das Auflösen der Verbindung unter Erwärmung, die Reini-

gung der Lösung von Fremdbestandteilen durch Filtration oder durch Behandlung mit absorbierenden Mitteln, wie z. B. Kohlepulver, und folgende Filtration, das Kristallisieren unter etwaiger Anregung durch Impfung und Kühlung und schließlich die Trennung der festen und flüssigen Phase. Obwohl gerade bei diesen Verfahren die mannigfaltigen Eigenschaften der organischen Verbindungen und die äußeren Umstände, unter denen die Reinigung durch Umkristallisieren oder die Herstellung eines Derivats vorgenommen werden soll, die Schaffung zahlreicher Sondermethoden bewirkt haben, so wird man doch in der Mehrzahl der Fälle mit den von *Emich* anempfohlenen Arbeitsmethoden das Auslangen finden.

Wesentlich ist eine gute Zentrifuge, und es ist schwer verständlich, warum gerade in den letzten Jahren, zumindest in Amerika, die sog. „Angle"-Zentrifugen, in denen die Arbeitsgeräte einen konstanten Winkel zur horizontalen Lage einnehmen, so starke Verbreitung finden. In diesen Instrumenten wird man niemals eine zu den Wänden des Arbeitsgerätes senkrechte Oberfläche des Niederschlages, sondern immer eine geneigte Oberfläche erhalten. Dies erschwert eine quantitative Trennung von fester und flüssiger Phase, besonders wenn man enge Capillarröhrchen benützt hat.

Wir können uns hier auf die Trennung von flüssiger und fester Phase beschränken. Das Arbeiten auf dem Objektträger[2,3,27,37], das Arbeiten im Spitzröhrchen[2,3,27] und das Arbeiten im ausgezogenen Röhrchen[2,3,27] sind die drei wichtigsten Verfahren: *Fuchs*[52] hat für das letztere Verfahren treffliche Anwendungsbeispiele aus dem Gebiete der organischen Synthese bis zur endgültigen Reinigung und Schmelzpunktsbestimmung gegeben. Voraussetzung für das Gelingen dieser Milligrammverfahren ist eine vollkommene Beherrschung und sinnvolle Anwendung aller technischen Einzelheiten auf Grund der in Behandlung genommenen Materialmengen.

Je nach den Erfordernissen des Einzelfalles — vollkommene Wiedergewinnung von fester oder flüssiger Phase oder beider — wird man einen der folgenden Apparate zweckmäßiger finden und ihn den anderen vorziehen; auf keinen Fall aber sollen strenge Regeln eingehalten werden. Die folgenden Apparate haben sich bewährt: Tiegel mit Sinterglasboden, Filterstäbchen mit Filtrierschichten aus Asbest, Glas, Porzellan, Platin,[3] *Diepolders* Absaugtrichter oder der *Willstätter*-Knopf in der Form nach *Soltys*[29,34], *Pregls* Mikrozentrifugalnutsche,[53] *Strzyzowskis* Trichter[3] usw.

Bei *höheren* Temperaturen wird die flüssige von der festen Phase mit *Bernhauers* Gerät zum Umkristallisieren[29] getrennt. Dieser besonders praktische Apparat ist vom Verfasser durch das Einschmelzen einer Sinterglasplatte an Stelle des Watte- oder Asbestbausches verbessert worden.[25] Nachdem man die Auslaufspitze mit einem Glasstäbchen ver-

schlossen hat, wird die Substanz durch Erhitzung mit Dämpfen von konstant siedenden Flüssigkeiten im Lösungsmittel gelöst. Die Trennung der Kristalle von der Mutterlauge erfolgt bei jeder gewünschten Temperatur, gegebenenfalls unter Anwendung von Druckluft oder einer inerten Gasatmosphäre.

Fast ein jeder der erwähnten Apparate kann mit einem Mantel umgeben werden, der für das Filtrieren bei *niedrigen* Temperaturen entsprechende Kältemischungen enthält und in komplizierteren Ausführungen sogar durch einen evakuierten zweiten Mantel geschützt ist.[54] Für gewöhnliche Ansprüche genügen Spitzröhrchen[2,3] oder ausgezogene Röhrchen[2,3]. In den letzteren sind sogar ziemlich komplizierte fraktionierte Kristallisationen von *H. Häusler*[3] erfolgreich durchgeführt worden.

Die schonendste Methode für die Trennung sehr empfindlicher organischer Verbindungen biologischer Herkunft, wie z. B. von Vitaminen, sauerstoffempfindlichen Selenverbindungen usw., bedient sich der von *Karrer* eingeführten Filterschicht aus Kohlensäureschnee,* da jede Verunreinigung durch Filtermaterial vermieden ist und die Trennung der festen Phase von der Filterschicht automatisch durch Verdampfen der letzteren in einer inerten Gasatmosphäre von Kohlendioxyd erfolgt.

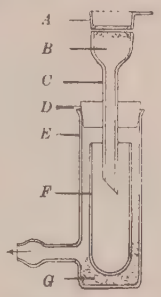


Abb. 4. Filtrieranordnung für das Platinfiltrierschiffchen. Natürliche Größe. Erklärung der Buchstaben: A = Filtrierschiffchen; B = Sinterplatte des C = Filtersaugstäbchens; D = Gummistopfen; E = Proberöhrchen; F = Auffanggefäß; G = Wolle.

Wenn nur einige Milligramm eines Derivats vorliegen, die zwecks endgültiger Identifizierung einer quantitativen Analyse unterzogen werden müssen, dann soll das Filtriergefäß zur Vermeidung unerwünschter Verluste auch schon das weitere Reaktionsgefäß sein. Dies kann in ganz einfacher Weise bewirkt werden[21]: Der Boden eines gewöhnlichen Platinschiffchens (A in Abb. 4) wird durchlöchert und nach Art eines *Donau*schen Schälchens mit einer Filtrierschicht aus Platin-Iridiumschwamm bedeckt.[3] In diesem Filtrierschiffchen beobachtet man während des Filtrierens (in der Anordnung der Abb. 4) die einzelnen Kristalle, entfernt Verunreinigungen durch wiederholtes Waschen mit Lösungsmitteln, behandelt die Kristalle mit Dämpfen, z. B. Brom, Stickstoffoxyden usw., und trocknet die organische Verbindung, bevor ihr Gewicht für die quantitative Mikroelementaranalyse bestimmt wird. Dieses Schiffchen und *Bernhauer*s Gerät haben außerordentlich wertvolle Dienste in der

* In den USA. unter dem Namen „Dry-ice" in hohem Reinheitsgrad im Handel erhältlich.

Mikrosynthese von organischen Verbindungen mit radioaktivem Schwefel geleistet.[55]

10. *Adsorption:* Die chromatographische Adsorptionsmethode kann zumindest als ein Milligrammverfahren angesehen werden. Noch viel geringere Mengen, bis herunter zu einigen γ, werden in biologischen Untersuchungen isoliert und identifiziert. In Zukunft wird wohl jeder Arbeitsgang der qualitativen organischen Analyse nicht mehr auf diese ausgezeichnete Methode verzichten können. Leider wurde bisher noch nicht sehr viel über planmäßige Anwendung dieses Verfahrens für den Nachweis einfacher organischer Verbindungen veröffentlicht, mit Ausnahme der Pionierarbeit von *Zechmeister* und *Cholnoky*.[56] Obwohl noch keine weitgehenden eigenen Versuche vorliegen, so sei doch in diesem Zusammenhang auf die kürzlich erschienene Arbeit von *Brockmann*[57] hingewiesen. Die chromatographische Analyse ist nach seinen Untersuchungen ein ausgezeichnetes Kriterium für die Einheitlichkeit einer Substanz und soll in der Bestimmung des Reinheitsgrades manchmal sogar der Schmelzpunktsbestimmung überlegen sein. Ähnlich wie beim Mischschmelzpunkt verschärft ein Mischchromatogramm die Prüfung auf Identität mit einer zur Verfügung stehenden Verbindung.

11. *Allgemeines und Laboratoriumsausstattung:* Der Mikrochemiker wird sich in vielen Fällen seine Arbeitsgeräte aus Glasstäbchen und Glasröhren formen, wie es sich eben in dem betreffenden Verfahren als notwendig erweist. Viele der feineren Nadeln, Pipettchen usw. für das Arbeiten unter dem Mikroskop sind unter dem Namen „mikrurgische Geräte" zusammengefaßt worden und dienen hauptsächlich für Milligramm- und Gammaverfahren; die Erreichung theoretischer Erfassungsgrenzen ist so auch schon in den Bereich der Wirklichkeit gerückt worden.[58]

Für die Herstellung feinster Glascapillaren ist (neben besonderen elektrischen Geräten) ein Mikrobrenner wesentlich, der eine nichtleuchtende Flamme von 1 bis 2 mm Höhe liefern muß. Da das Gelingen jedes mikroanalytischen Verfahrens gesichert sein muß, ist auch der Formgebung an und für sich nicht so wichtiger Hilfsapparate entsprechendes Interesse entgegenzubringen, besonders mit Rücksicht auf deren Wert in zeitersparenden Manipulationen. Spatel (*a*), Pistill (*b*), Schaber (*c*) und Wägeschäufelchen (*d*) für die Handhabung von Milligrammen und weniger Substanz sind in einen Satz von drei praktisch bewährten Instrumentchen aus nichtrostendem Stahl nach dem Vorschlag von *D. F. Hayman*[59] vereinigt worden (Abb. 5). Ein praktischer Hälter für kleinere Arbeitsgeräte, Capillaren, Zentrifugierröhrchen usw. während Manipulationen bei erhöhter Temperatur besteht aus zwei federnden V-förmigen Metallstreifen (Abb. 6). Mikrogeräte aus Glas sollen möglichst gleichmäßig erhitzt werden, z. B. in Dampfbädern[2,3,27],

Luftbädern,[34] Sandbädern oder mittels geeigneter Metallblöcke. Das Sandbad von *E. P. Clark*[60] ist elektrisch geheizt, um die Gefahr der Entzündung flüchtiger Lösungsmittel zu verringern, und ist so konstruiert, daß in verschieden hoch gelegenen Niveaus verschiedene Temperaturen vorherrschen, die durch die Dauer der Anheizperiode regulierbar sind. Eine allgemeine Überprüfung der zahlreichen Metallblöcke mit elektrischer oder Gasheizung war unmöglich. Der Verfasser hat mit dem von *Benedetti-Pichler*[61] entwickelten Metallblock mit Gas-

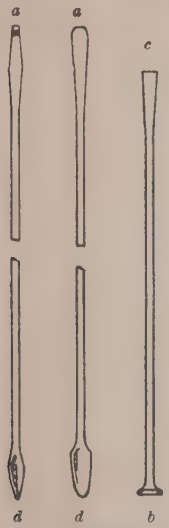


Abb. 5. Mikrogeräte aus nichtrostendem Stahl nach *Hayman*. Natürliche Größe.

Abb. 6. Hälter für kleine Instrumente. Schematisch.

heizung wegen der rascheren Temperatureinstellung und leichteren Regulierung bessere Resultate als mit einem elektrisch geheizten Apparat der gleichen Konstruktion erzielt.

Die Lösungsmittel und Waschflüssigkeiten sind in Spritzflaschen aufbewahrt, die aus einem Stück geblasen sind und die Abnahme von Tropfen konstanten Volumens aus der capillaren Auslaufspitze gestatten.[62]

Es braucht wohl nicht besonders hervorgehoben werden, daß in vielen Fällen der Vorteil der Zeitersparnis gegenüber den gewöhnlichen Methoden die Wahl der mikrochemischen Methoden beeinflußt. Die notwendigen Geräte müssen daher immer bereit sein und in Reichweite des Mikrochemikers liegen, so daß er während der Durchführung des Experiments nicht seinen Arbeitsplatz zu verlassen braucht. Der Verfasser hat für die im Gange befindlichen Untersuchungen zwei Arbeitstische kon-

struiert, die sich in mehrjährigem Gebrauch vollauf bewährten.[63] Der eine Tisch ist ausgerüstet für die Durchführung aller hier beschriebenen Verfahren, die im Gange der planmäßigen qualitativen organischen Mikroanalyse benötigt werden, während der zweite Tisch als ein Mikroskopiertisch (nach dem Modell der Bell Telephone Laboratories, New York, N. Y.) für die Ausführung aller mikroskopischen Arbeiten dient. Der Analytiker wird immer wieder vor die Aufgabe gestellt, sog. reine Substanzen, die unter großen Schwierigkeiten, z. B. aus biologischen Rohmaterialien oder im Laufe einer komplizierten Synthese erhalten worden sind, zu analysieren, ohne aber den Reinheitsgrad betreffende Angaben zur Verfügung zu haben. Die Auswahl der besten quantitativen Bestimmungsmethode hängt aber gerade von der Kenntnis dieses Faktors ab. Die hier beschriebenen Verfahren und Geräte erlauben die Durchführung einfacher Versuche, die in kurzer Zeit erkennen lassen, ob genügend reine Substanzen vorliegen, welche Verunreinigungen rasch, und in welcher Weise sie entfernbar sind. Obwohl diese Art von Beratungsarbeit nicht unbedingt in den Kreis der Pflichten eines Analytikers eingeschlossen wird, so kann er sich doch in dieser Weise zu einem wertvollen Helfer in jeder Forschungsstätte entwickeln.

B. Prüfung der unbekannten Substanz.

Wir nehmen nun an, daß die Verbindung in einem zur weiteren Prüfung genügend reinen Zustand vorliegt, wobei man aber keineswegs an eine hochgereinigte Substanz (100%ig rein) denken soll, da dies nur in Ausnahmefällen im Gange der qualitativen organischen Analyse angetroffen wird. Die folgenden Schritte im Gange werden für den Zweck der Einordnung der Unbekannten in verschiedene „Gruppen" unternommen.

1. *Erhitzungsprobe:* Nachdem die äußeren Eigenschaften der Probe, z. B. fest, flüssig, einheitlich, Farbe, Geruch, Kristallform usw., durch die vorhergehenden Untersuchungen schon bekannt sind, gibt uns die Erhitzungsprobe weitere Aufschlüsse über Brennen, Sublimieren, Schmelzen, ob wir es mit einer metallorganischen Verbindung oder einem Salz zu tun haben usw. Die Mikroerhitzungsprobe ist ein Zentimilligrammverfahren, in dem die Substanz auf dem flachgehämmerten Ende eines Platindrahtes erhitzt wird.[10] Da aber die kleine Menge einer klaren Schmelze eines Salzes auf der blanken Platinoberfläche, manchmal sogar bei Betrachtung unter dem Mikroskop, übersehen wird, soll die Erhitzungsprobe, wann immer genügend Material vorliegt, auf halbquantitativem Weg mit 0,1 bis 1 mg vorgenommen werden. Hierzu[17] dient ein 10 bis 15 mm weites Platinschälchen (*P* in Abb. 7) mit Aufhängedraht von nicht mehr als 80 mg Gesamtgewicht; das Schälchen wird mit einer Pinzette *Pi* so in die Flamme eines Mikrobrenners *B* ge-

halten, daß der Substanz die Wärme durch das Metall von der Seite her zugeführt wird. Die Wägungen werden auf einer der früher erwähnten Waagen (S. 298) vorgenommen; ein etwaiger Rückstand wird der halbquantitativen Analyse auf die anorganischen Ionen unterzogen.[27]

2. *Bestimmung der physikalischen Eigenschaften.*

a) Schmelzpunkt: Die übliche Methode der Schmelzpunktsbestimmung im Capillarröhrchen ist ein Milligrammverfahren und wird als eines der frühesten Mikroverfahren im allgemeinen angesehen. Bedeutend kleinere Mengen — einige Kristalle in der Größenordnung von einigen γ genügen — benötigt man für die Beobachtung des Schmelzpunktes unter dem Mikroskop. Einzelheiten über die richtige Ausführung der Mikroschmelzpunktsbestimmung sind in den ausgezeichneten Arbeiten von *Kofler* und Mitarbeitern[15,64,65] enthalten. Infolge des vieljährigen Gebrauchs scheint kein Zweifel mehr zu bestehen, daß der Mikroschmelzpunkt (auf einem elektrischen Heiztisch bestimmt) den Makroschmelzpunkt (in der Capillare bestimmt) vollauf ersetzen kann, wenn auch die Werte nicht immer identisch sind.

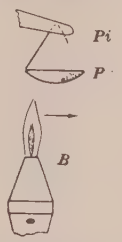


Abb. 7. Erhitzungsprobe im Platinschälchen. Natürliche Größe. Erklärung der Buchstaben im Text.

Im Sinne der planmäßigen Untersuchungen war aber die Entscheidung zu treffen, welcher der vielen Heiztische für die vorliegenden Zwecke am geeignetsten sei. Jeder der im folgenden erwähnten Apparate erfüllt die von seinem Autor aufgestellten Ansprüche. So betont z. B. *Weygand*[66,67], daß sein Heiztisch nur dann genaue Schmelzpunktstemperaturen angibt, wenn man den Schmelzpunkt der unbekannten und den einer bekannten Substanz unter gleichen Versuchsbedingungen bestimmt und die Temperaturdifferenz an dem bekannten Schmelzpunkt der Vergleichssubstanz in Rechnung stellt. Die an und für sich ausgezeichneten Werte, die man in dieserArt erhält, sind aber nur durch beträchtliche Mehrarbeit zugänglich und erfordern eine größere Anzahl von reinen Vergleichssubstanzen.

Für die Zusammenstellung in Tabelle I wurden möglichst gleichartige Versuchsbedingungen eingehalten, nur der Anstieg der Temperatur wurde nach den Vorschriften der einzelnen Autoren streng eingehalten, d. i. 2 bis 6° in der Minute im Bereich des Schmelzpunktes nach rascher Anheizung auf ungefähr 20° unter den erwarteten Schmelzpunkt. Unter Berücksichtigung der Anschaffungskosten scheint der elektrisch geheizte Mikroschmelzpunktsapparat mit am Apparat geeichtem Thermometer nach *Kofler* für die allgemeinen Zwecke der qualitativen organischen Mikroanalyse besonders geeignet zu sein.

Der früher oft betonte Nachteil, daß für die Mikroschmelzpunkte keine Schmelzpunktstabellen zur Verfügung stehen, scheint durch die neuesten Arbeiten von *Kofler*[15,65] beseitigt worden zu sein. Flüchtige und

Tabelle I. Vergleich von Heiztischen für

Substanz (a)	Fp. in °C in Capillare (b)	*Kofler* (c)		
		Thermometer (d)		Thermoelement (g)
		Original (e)	Kopie (f)	
1-Menthol	42,0	41,5 (1)	42,0 (1)	42,0
	42,0	42,0 (1)	42,5 (1)	
	42,2	42,0 (1)		
8-Oxychinolin	73,5	73,5 (1)	73,5 (1)	73,5
	74,0	74,0 (1)	73,5 (1)	
	73,5	73,5 (1)		
Acetanilid	114,2	114,5 (2)	114,5 (1)	115,0
	114,3	114,0 (1)	114,5 (1)	
	114,2	114,5 (2)		
Benzoesäure	123,0	123,5 (1)	123,5 (1)	124,0
	123,0	123,5 (2)	123,0 (2)	
	122,8	123,5 (2)		
Bernsteinsäure	187,0	186,5 (2)	187,0 (2)	189,0
	187,5	187,0 (2)	187,5 (2)	
	187,0	187,0 (2)		
Phenolphthalein	260,0	259,0 (2)	260,0 (2)	263
	260,5	260,0 (2)	259,5 (2)	
	260,0	260,0 (2)		

(a) Alle Substanzen waren Eastman-Kodak-Co.-Produkte.

(b) Schmelzpunkte sind korrigiert nach *Shriner* und *Fuson*[7] (S. 85 bis 88). Benützt wurden Apparate nach *Shriner-Fuson* und nach *Friedel*, Biochem. Z. **209**, 65 (1929).

(c) *L. Kofler*, Mikrochem. **15**, 242 (1934).

(d) Die Thermometer hatten ungefähr folgende Bereiche: (1) = 25 bis 230°; (2) = 80 bis 350°. Alle Messungen mit Glasbrücke und Metallhülse.

(e) Es standen drei Originalapparate von Mechaniker Schennach, Innsbruck, zur Verfügung, jeder mit zwei Thermometern der obigen Bereiche.

(f) Eine in den USA. erzeugte Heiztischkopie mit den Originalthermometern.

(g) Eisen-Konstantan-Thermoelement mit Glasgewebeisolierung, an derselben Stelle wie die Quecksilberkugel des Thermometers, aber ohne Metallhülse: Leeds & Northrup, Philadelphia, Pa., „Selfcompensating Galvanometer" mit einer Ablesegenauigkeit von ± 0,5° C.
Diese Art der Temperaturbestimmung soll nicht mit der im *Kofler-Hilbck*-Apparat verwendeten Thermoelementanordnung verglichen werden, gibt aber eine gute Vorstellung von den Abstrahlungsverlusten durch die Metallhülse.

die Mikroschmelzpunktsbestimmung.

Weygand (h)		*Zscheile-White*	*Fuchs*	*Klein*
Thermometer (i)	Thermoelement (k)	Thermoelement (l)	Thermometer (m)	Thermometer (n)
39,0 (1)	39,0	40,0	42,5	41,0
39,0 (1)	39,0	40,0	42,0	
69,0 (1)	70,0	71,5	74,0	72,5
69,5 (1)		71,5	74,5	
104,0 (1)	109,0	112,5	115,5	114,0
	109,5	112,5	115,0	
110,0 (2)	116,0	121,0	124,0	123,0
110,0 (2)	116,0	121,0		
175,0 (2)	177,0	182,5	189,5	188,5
176,0 (2)	176,5	182,0	189,0	
244,0 (3)	250.0	Temperatur nach	264,0	265,0
243,0 (3)		2 Stunden noch nicht	264,0	
243,0 (3)		erreicht		

(h) Ein von E. Leitz, Inc., New York, N. Y., hergestelltes Instrument, das aber kürzlich verbessert worden ist (Privatmitteilung von *H. W. Zieler*).

(i) Drei Thermometer mit folgenden Bereichen: (1) = 0 bis 110°; (2) = 100 bis 210°; (3) = 200 bis 310°; Befestigung mit den empfohlenen Kupferfolien.

(k) Die gleiche Anordnung wie unter (g), wobei das Thermoelement die Oberfläche des Deckgläschens berührte.

(l) *F. P. Zscheile* und *J. W. White* jr., Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 436 (1940).
Der Originalapparat, der von Dr. *Zscheile* freundlichst zur Verfugung gestellt worden war, wurde nach den Vorschriften der Abhandlung benützt, aber mit dem etwas weniger empfindlichen Galvanometer, das unter (g) erwähnt ist.

(m) *L. Fuchs*, Mikrochim. Acta (Wien) **2**, 317 (1937).

(n) *G. Klein*, Mikrochem., *Pregl*-Festschrift, 192 (1929). — *H. Linser*, ebenda **9**, 253 (1931).
Diese Versuche wurden in den Jahren 1934/35 mit reinen, aber nicht denselben Substanzen ausgeführt, so daß ein unmittelbarer Vergleich nicht angestellt werden kann.

hygroskopische Verbindungen sind durch das Verfahren von *Fischer*[68] der Beobachtung am Heiztisch zugänglich und Mischschmelzpunkte werden nach *Kofler*[69] auch unter dem Mikroskop bestimmt. Das letztere Verfahren ist in ähnlicher Weise vom Verfasser nach unveröffentlichten Versuchen auf die Molekulargewichtsbestimmung nach der Kampfermethode angewendet worden. Leider ist aber gerade der Kampfer eine Substanz, die sich nicht besonders gut für Mikroschmelzpunktsbestimmungen eignet, und so fielen die Resultate nicht ganz zufriedenstellend aus. Versuche sind aber im Gang, andere Lösungsmittel für den gleichen Zweck zu verwenden.

Die Bestimmung von *Gefrierpunkten*, die bekanntlich bei organischen Verbindungen nicht sehr verläßlich sind, ist nur für einige tiefer schmelzende aliphatische Säuren erprobt worden; einigermaßen zufriedenstellende Ergebnisse ergab der Kühltisch von *Mason* und *Rochow*.[70]

b) Siedepunkt: Der Siedepunkt organischer Verbindungen wird schon durch geringe Verunreinigungen wesentlich beeinflußt. Eine annähernde Bestimmung, die in vielen Fällen für die vorläufige Einteilung genügen wird, nimmt man im früher erwähnten Fraktionierapparat[41] gleichzeitig mit der Reinigung vor, wobei Abweichungen im Bereich von $\pm 5°$ zu erwarten sind. Diese Bestimmungen wurden an über 50 Mischungen vorgenommen.

Für die Bewertung der besten Siedepunktbestimmungsmethode wurden die folgenden vier Verfahren ausgewählt: „Perkolator"-Siedepunktsapparat für 1,0 ccm nach *Shriner* und *Fuson*[7] (S. 93), *Siwoloboffs* Mikrosiedepunktsröhrchen für 0,1 ccm[71] (S. 34), *Emichs* Siedepunktsverfahren für 0,5 bis 5 cmm[3] (S. 31), und *Schleiermachers* Methode für 1 bis 5 cmm[72] (S. 270). Der Siedepunktsbereich umfaßte 64 bis 330° C. Die Ergebnisse der Mikroverfahren sind denen der Makroverfahren zumindest gleichwertig. Die Werte des Makroverfahrens sind aber im allgemeinen um ungefähr 1° höher. Dies wird wahrscheinlich durch eine geringe Überhitzung bewirkt, da die Übereinstimmung der Mikrowerte zufriedenstellend ist und die Abweichungen innerhalb der experimentellen Fehler bleiben, d. i. 2° nicht überschreiten. Die Methode von *Emich* ist wegen ihrer Einfachheit, Genauigkeit und der leichten Rückgewinnbarkeit unzersetzt siedender Flüssigkeiten an erste Stelle zu setzen. Wenn während des Aufsteigens des Tröpfchens in der Capillare ein größerer Temperaturunterschied als 2° beobachtet wird, so weist dies in den meisten Fällen auf eine Uneinheitlichkeit der Flüssigkeit hin. Aus diesem Grund wird auch die Siedepunktsbestimmung vom Verfasser am Beginn der Untersuchungen vorgenommen, um zu erkennen, ob eine Reinigung notwendig ist oder nicht. *Siwoloboffs* Verfahren wies die größten Abweichungen in aufeinanderfolgenden Bestimmungen auf. Daher soll immer ein Durchschnittswert aus zumindest drei Versuchen genommen

werden. *Schleiermachers* Verfahren ist sehr genau, aber kostspieliger und komplizierter, da besonders die Herstellung und Füllung der Capillaren einiges Geschick erfordert. Sein Hauptvorteil liegt in der leichten Bestimmung des Siedepunktes unter Normalverhältnissen, unabhängig von dem gerade herrschenden Atmosphärendruck. In der vorliegenden Versuchsreihe kam dies nicht so sehr zum Ausdruck, da alle Bestimmungen bei 750 bis 765 mm Quecksilberdruck erfolgten.

c) Spezifisches Gewicht: Die Bestimmung der Dichte von *Flüssigkeiten* gehört zu den wichtigsten Schritten im Gang der qualitativen organischen Analyse. Das eingehende Studium zahlreicher Verfahren und die sorgfältige Kontrolle der Genauigkeit von Mikroapparaten mit anerkannten Apparaten für größere Flüssigkeitsmengen haben schließlich zur Entwicklung von spezifischen Gewichtspipetten für Dezi-, Zenti- und Milligrammverfahren geführt, die sich im Verlaufe von über fünf Jahren ausgezeichnet bewährt haben. Da eine eingehende Beschreibung mit experimentellen Belegen erst kürzlich erschienen ist,[24] sollen hier einige Bemerkungen genügen.

Abb. 8. Pipette zur Bestimmung des spezifischen Gewichtes, schematisch.

Ein Capillarrohr, am besten ein K-P-G-Rohr der Jenaer Glaswerke Schott & Gen., von 5 mm Außendurchmesser und 120 mm Länge ist mit einer Millimeterteilung versehen (Abb. 8): über beide Enden sind Kappen aufgeschliffen. Bei einem Innendurchmesser von 1 mm für die Zentigrammpipette sind 20 bis 80 cmm, bei einem Innendurchmesser von 0,5 mm für die Milligrammpipette sind 6 bis 16 cmm Flüssigkeit der Bestimmung zugänglich. Die Dichten von Flüssigkeiten mit geringer Oberflächenspannung (Chloroform), mit hoher Viskosität (Glycerin), von solchen, die hygroskopisch oder kohlensäure- (luft-) empfindlich sind (Morpholin) usw., wurden mit einer Genauigkeit von 0,4% in der Zentigrammpipette und mit einer Genauigkeit von 0,5% in der Milligrammpipette bestimmt. Für höchste Genauigkeit wird jede Pipette geeicht. Die Vorteile dieser Pipetten liegen in ihrer leichten Reinigung, ihrem konstanten Gewicht, ihrer Handlichkeit und in der Möglichkeit, nicht nur ein bestimmtes, sondern jedes gerade begrenzt zur Verfügung stehende Flüssigkeitsvolumen zu messen. Mikrochemische Waagen sind nicht erforderlich, da der größte Fehler durch den Ablesefehler des Meniskus bewirkt wird, nicht aber durch die Gewichtsbestimmung.

Von anderen Instrumenten seien die ähnlichen Pipetten von *M. Furter*[73] und das Mikropyknometer von *G. R. Clemo* und *A. McQuillen*[74] erwähnt.

Die Bestimmung der Dichte von *festen* Körpern spielt eine wichtige Rolle in der Mineralogie und neuerlich auch in Untersuchungen über Kristallstruktur und Molekulargewicht. In den Gängen der qualitativen organischen Analyse wird sie jedoch wenig berücksichtigt; deshalb findet man auch wenige Tabellen mit den Dichten fester organischer Verbindungen. Nichtsdestoweniger wurde der Vollständigkeit halber das Verfahren von *J. D. Bernal* und *D. Crowfoot*,[75] das grundsätzlich eine Weiterentwicklung des Schwebeverfahrens von *J. W. Retgers*[76] ist, an Benzoesäure, Naphthalin, Resorcin und anderen organischen Substanzen erprobt. Die Dichten der Vergleichsflüssigkeiten — CCl_4, C_6H_6, $C_6H_5NO_2$, *Clerici*-Lösung allein und in Mischungen — wurden mit den früher erwähnten Pipetten bestimmt, nachdem die Kristalle bei 5 Minuten langem Zentrifugieren in Schwebe geblieben waren. Die Genauigkeit dieser Bestimmungen war ungefähr 0,5% unter Verwendung von 50 bis 250 γ Substanz.

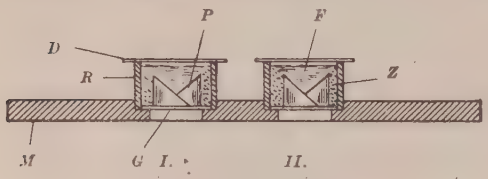


Abb. 9. Mikrorefraktometer. Schematisch.

d) Brechungsvermögen: Auf der Suche nach einem passenden Verfahren für die Bestimmung des Brechungsvermögens mit einigen Milligrammen von Flüssigkeiten fiel die Entscheidung schließlich auf eine mikroskopische Methode, die sich auf dem von *L. Nichols*[77] angegebenen Prinzip aufbaut.

Das von *Bryant* und dem Verfasser beschriebene Mikrorefraktometer[20] besteht aus zwei Glasprismen desselben Brechungsindex (*P* in Abb. 9), die, in einem Metallring *R* gefaßt, auf ein Glasplättchen *G* aufzementiert (*Z*) sind. Unterhalb der Prismen ist eine feine Linie gezogen. Die Zelle wird mit 5 bis 8 cmm der zu prüfenden Flüssigkeit *F* gefüllt und mit einem Deckgläschen *D* nach oben abgeschlossen. Das Refraktometer wird auf den Objekttisch eines Mikroskops gesetzt und die Zelle bei 80- bis 140facher Vergrößerung betrachtet. Licht trifft die Linie, geht ungebrochen durch die beiden Prismen und wird beim Eintritt in die Flüssigkeit in zwei getrennte Linien abgelenkt. Die Distanz zwischen den beiden Linien wird mit einem Okularmikrometer gemessen. Aus einer mit fünf Eichflüssigkeiten aufgestellten Kurve wird der diesem Abstand entsprechende Wert für den Brechungsindex der unbekannten Flüssigkeit entnommen.

Das Mikrorefraktometer ist mit zwei Zellen ausgerüstet, die auf einer Metallplatte *M* montiert sind; die eine (I) enthält Prismen mit einem Brechungsindex von 1,52, die andere (II) solche mit einem $n = 1{,}72$. Hierdurch wird ein weiter Meßbereich ($n = 1{,}33$ bis über 2,00 hinaus)

zugänglich. Die Genauigkeit wurde durch Vergleich mit einem *Abbé*-Refraktometer zu $\pm$ 0,001 bestimmt. Diese Genauigkeit, die für die Zwecke der qualitativen organischen Analyse vollauf genügt, kann durch Anwendung kontrollierter Temperatur und Beleuchtung auf 0,0005 erhöht werden. Die Flüssigkeit wird nach der Bestimmung bis zu 90% (vorausgesetzt, daß sie nicht zu flüchtig ist) durch Aufsaugen in eine Mikropipette unverändert zurückgewonnen. Die Zellen sind leicht und rasch zu reinigen, so daß eine Bestimmung nicht mehr als 8 Minuten in Anspruch nimmt; weniger, wenn die Zellen abwechselnd benützt werden.

Der Brechungsindex *fester* organischer Verbindungen wird wohl fast allgemein nach dem Einbettungsverfahren mit der *Becke*schen Lichtlinie bestimmt[64] (S. 87ff.), wobei nach *Ch. P. Saylor*[78] die Genauigkeit der Bestimmung mit $\pm$ 0,001 anzunehmen ist. Der Brechungsindex der Immersionsflüssigkeiten ist mit derselben Genauigkeit im Mikrorefraktometer bestimmbar. Die folgenden Werte sind als Beispiele aus unseren Beobachtungen herausgegriffen: Acetanilid = 1,511, 1,620; Benzoesäure = 1,612, 1,644; Harnstoff = 1,483, 1,599; Hexamethylentetramin = = 1,588; Milchzucker = 1,518, 1,555; Chininsulfat = 1,612, 1,683; Resorcin = 1,596, 1,624; Stearinsäure = 1,518, 1,536. Obwohl sich in den letzten Jahren zahlreiche Untersuchungen mit den Brechungsexponenten von festen organischen Verbindungen beschäftigen, kann hier bezüglich von Tabellen die gleiche Feststellung gemacht werden als unter Dichtebestimmung fester organischer Verbindungen.

e) Optisches Drehungsvermögen. Das von *Emil Fischer* im Jahre 1911 beschriebene Verfahren für 0,1 bis 0,2 ccm Flüssigkeit ist wegen seiner allgemeinen Verwendbarkeit noch immer als das beste anzusehen. *Pregl-Roth*[72] (S. 301), schlagen geringe Verbesserungen wie z. B. die Bestimmung des spezifischen Gewichtes in einem Einfüllpyknometer vor, die sich sehr bewähren. Der Verfasser benützte seine Dezigrammpipette mit 0,1 ccm Fassungsraum und zwei aufgeschliffenen Kappen[24] und füllte die ungefähr 0,1 ccm fassenden Polarimeterröhren von Schmidt & Haensch mit feinen Capillarpipetten. Die Untersuchungen ergaben zufriedenstellende Ergebnisse, es wurde aber die notwendige Verdünnung und nachherige Konzentration bei Wiederverwendung störend empfunden. Besonders in der Untersuchung von Zuckern, wo ja die Polarisation die wichtigste Rolle spielt, sind die Mikropolarimeterscheibchen von *Ruth Beutler*[79] vorteilhaft, da sie nur 7 cmm Flüssigkeit benötigen: der Hauptvorteil liegt wohl darin, daß viele Flüssigkeiten unverdünnt gemessen werden. Ist aber eine Verdünnung notwendig, dann sollen die Meßgefäße auch genauestens kalibriert sein. Am besten eignen sich für die Zwecke der Mikroanalyse die von *P. Krumholz*[80] vorgeschlagenen Formen. Mit den *Beutler*schen „Röhren" muß natürlich die Milligrammpipette des Verfassers[24] für die spezifische Gewichtsbestimmung dienen.

f) Viskosität: Da die Bestimmung dieser physikalischen Konstante in den Gängen der qualitativen organischen Analyse wenig Beachtung findet, sollen nur einige Bemerkungen genügen. Die Bestimmung der Viskosität hat in schwierigen Entscheidungen, wie in der Untersuchung von leichten Mineralölen, wertvolle Aufschlüsse gegeben. Die Mikromethode, die von *Mouquin* und dem Verfasser in ihrer einfachsten Form im Jahre 1936 angegeben wurde,[23] beruht auf der Messung der relativen Viskosität von 1 bis 5 cmm Flüssigkeit (Abb. 10). Die Flüssigkeit *F* wird in eine Thermometercapillare *C* oder K-P-G-Röhre der Jenaer Glaswerke Schott & Gen. eingeführt und die Länge des Flüssigkeitsfadens in horizontaler Lage gemessen. Nach Drehen der mit der Klammer *H* gehaltenen Röhre in die durch die Anschläge *A* kontrollierte vertikale Stellung durchläuft die Flüssigkeit *F* eine durch zwei Marken *M* festgelegte Strecke, wobei die benötigte Zeit abgestoppt wird. In Vorversuchen sind gewisse Einflüsse bestimmt worden. Im allgemeinen wird man finden, daß der gemessene Zeitwert für eine gegebene Länge der Flüssigkeitssäule in einer Röhre von bekanntem Durchmesser direkt proportional der Viskosität ist. Die Dichte der Flüssigkeit muß natürlich bekannt sein (Milligrammpipette). Der Einfluß der Oberflächenspannung ist zu vernachlässigen. Die Berechnung von Umwandlungsfaktoren erfolgt nach Annahme eines Literaturwertes für die Eichflüssigkeit, z. B. Benzol, und Vergleich der zum Durchlauf benötigten Zeiten im Mikroviskosimeter und in einem *Ostwald*-Viskosimeter. Die Fehler in der Bestimmung mehrerer organischer Verbindungen überschritten nicht 5%, wie man es aus Tabelle II entnehmen kann. Die Versuche werden von Dr. *Mouquin* fortgeführt.

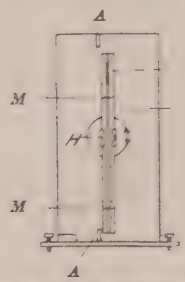


Abb. 19. Mikroviskosimeter. Schematisch.

In der Zwischenzeit konstruierte *J. R. Boorman*[81] ein Mikroviskosimeter, das große Ähnlichkeit mit dem obigen Instrument aufweist. Es ist scheinbar leicht zu betätigen, sehr kompakt gebaut, damit fortlaufende Untersuchungen möglich sind, und liefert sehr genaue Werte, benötigt aber ungefähr 50 cmm Flüssigkeit.

g) Schlierenbeobachtung: Die von *F. Emich* und Mitarbeitern[3,27,40] ausgearbeiteten Verfahren für die Beobachtung von Schlieren bei chemischen Arbeiten sind vom Verfasser eingehendst auf ihre Anwendbarkeit im planmäßigen Gang der qualitativen organischen Analyse geprüft worden, da sie rasch ausführbar sind, keine komplizierten Apparate oder sorgfältige Temperaturkontrolle verlangen und eine entsprechende Genauigkeit aufweisen. Unter günstigen Verhältnissen genügen einige Kubikmillimeter der Flüssigkeit für die Bestimmung des Brechungs-

Tabelle II. Viskositätsbestimmungen mit dem Mikroviskosimeter.

Flüssigkeit	Dichte	Zeit		Korrigierte Zeit (a)		Viskosität-Poise (b)	
		Ostwald	Mikro	*Ostwald*	Mikro	*Ostwald*	Mikro
„Spindle Oil“.....	0,914	1821	192	1664	175,5	0,1803	0,1805
Tert. Butylalkohol ..	0,789	433	45,2	342,5	35,6	0,0371	0,0372
Methylbenzoat	1,094	144,4	17,0	158,0	18,6	0,0171	0,0172
Benzol (Eichung) ...	0,878	61,0	8,6	53,5	7,5	0,0058	0,0058
						(aus Literatur)	
Äthylpropionat.....	0,891	51,3	7,5	45,7	6,7	0,00495	0,0050
Toluol	0,866	58,5	8,4	50,6	7,3	0,0055	0,0056
Diäthylketon	0,816	51,2	7,5	41,8	6,1	0,0045	0,0044

(a) Korrigierte Zeit in Sekunden = Dichte × beobachtete Zeit.
(b) Die Werte wurden in der folgenden Weise erhalten:
Viskosität der Eichflussigkeit : korrigierte *Ostwald*-Zeit = Faktor.
Korrigierte *Ostwald*-Zeit jeder Flussigkeit × Faktor = Wert in Kolonne.
Diese Werte sind relative Werte gegenüber Standardmethoden.

index mit einer Genauigkeit von ± 0.0001[20,40,82]. In der Dichtebestimmung[24] sind mit dem gleichen Flüssigkeitsvolumen Unterschiede von 0,0001 erkennbar, die Genauigkeit liegt bei ± 0,0005.

Die Schlierenmethode wird aber für diese Zwecke im Gang der qualitativen organischen Mikroanalyse nicht anempfohlen, da die Verbindung im Versuch verlorengeht oder zumindest nur unter beträchtlichem Zeitaufwand aus der Vergleichslösung zurückgewinnbar ist. Wenn hingegen die Identität zweier Verbindungen, nachdem diese durch Vorversuche wahrscheinlich gemacht worden ist, in einfacher Weise bestätigt werden soll, dann kann man sich ein einfacheres Verfahren als das der Schlierenbeobachtung wohl kaum vorstellen. Ein anderes wertvolles Anwendungsgebiet ist die Bestimmung des Löslichkeitsverhaltens[10,11].

3. *Qualitative Elementaranalyse: Emichs* Nachweise für die einzelnen Elemente in organischen Verbindungen[1,2,3] sind außerordentlich empfindlich und allgemein anwendbar. Der Stickstoffnachweis fällt, im Gegensatz zu manchen in der Literatur vertretenen Meinungen,[10] mit allen stickstoffhaltigen Verbindungen positiv aus. Allerdings muß bei N-O-Bindungen die Vorschrift von *Emich* — Mischung gleicher Teile von Kalk und metallischem Kupferpulver — eingehalten werden. Im allgemeinen hat es der Verfasser vorgezogen, den Nachweis etwas unempfindlicher zu gestalten, indem er das Lackmuspapier in ein Mikrotröpfchen $^1/_{100}$ n-Salzsäure tauchte.

Benedetti-Pichler[27] führte die halbquantitative Schätzung anorganischer Elemente im Mikrogrammverfahren ein. Die logische Anwendung desselben Prinzips auf die organische qualitative Analyse erfolgte durch *Alber* und *Roddan*[17,21]. Es braucht wohl nicht besonders betont zu werden,

wie wertvolle Aufschlüsse eine halbquantitative Schätzung der Elemente neben ihrer eindeutigen Identifizierung auf dieser Stufe des planmäßigen Ganges gibt und um wie vieles leichter eine Eingruppierung in „Untergruppen" erreicht wird.

Gegen 1000 Verbindungen wurden im Laufe von 5 Jahren analysiert. Die Ergebnisse bestätigten die früher gemachten Feststellungen, daß die Elemente innerhalb 5% (absolut) geschätzt, die Anwesenheit von Spuren (d. i. unter 1%) erkannt, falsche Schlußfolgerungen durch Vortäuschung der Anwesenheit (auf Grund von Verunreinigungen) verhindert werden können und daß die Ausführung nicht nur einfach, sondern auch rasch ist (Zeitaufwand nicht mehr als 30 Minuten). Diese Vorteile überwiegen den einen Nachteil des Verfahrens, der darin besteht, daß es verhältnismäßig große Materialmengen, 0,1 bis 1 mg, verbraucht, die, wie bei allen Elementaranalysen, nicht mehr zurückgewonnen werden können.

Für die *Beilsteinprobe* bereitet man eine Mischung aus bekannten Mengen frisch ausgeglühten Kupferoxyds und der Verbindung, bringt sie auf das Ende eines Platinspatels und führt sie in üblicher Weise in die Flamme eines Mikrobrenners ein. Die Dauer des grünen Aufleuchtens wird in Sekunden gemessen; bei einiger Übung an bekannten Verbindungen gelingt die Schätzung des Halogengehalts innerhalb 5%. *A. Gawalowski*[83] machte ähnliche Beobachtungen schon vor vielen Jahren.

Die *Natriumschmelze* ist nach den Erfahrungen des Verfassers immer noch das verläßlichste Verfahren für die Zersetzung der organischen Substanz, hauptsächlich deshalb, weil das Natrium gegenüber den von anderen Autoren empfohlenen Zersetzungsmischungen leichter in reiner Form — Reinheit mit Rücksicht auf die zu prüfenden Elemente — beziehbar ist. Außerdem scheint der im Mikroverfahren unvermeidliche Überschuß an Natrium die quantitative Umsetzung der Elemente zu begünstigen, da bei zahlreichen Vergleichsversuchen mit der üblichen und der Mikromethode an Verbindungen, die nach der Literatur falsche „negative" Ergebnisse zeitigten, in mehr als 70% der Fälle die Mikromethode richtige Ergebnisse lieferte.

Das Verfahren wird hier an Hand einer Verbindung kurz geschildert, die angenommenerweise je 10% S, N, Cl und J neben C, H und O enthält. In die kugelförmige Erweiterung des Glühröhrchens (*a* in Abb. 11, A) aus Pyrexglas wird 1 mg der Verbindung *b* mittels der Capillare (*C* in Abb. 1) eingeführt; es folgt ein ungefähr 3 mm langes Stückchen Natrium (*c*). Ein Durchkneten der beiden Bestandteile ist nicht notwendig. Mit dem Mikrobrenner *d* wird sorgfältig von oben nach unten erhitzt, bis das Röhrchen aus Stellung I nach Stellung II gelangt und die Zersetzung beendet ist (Stellung III). Das noch heiße Röhrchen wird in ein mit 0,1 bis 0,2 ccm Wasser beschicktes Proberöhrchen (*e* in Abb. 11, B) eingeworfen und die Schmelze 2 Minuten lang, gegebenenfalls

unter leichtem Erwärmen auf dem Wasserbad, ausgelaugt. Die durch Kohleteilchen (Kohlenstoffnachweis!) verunreinigte Flüssigkeit *f* wird möglichst verlustfrei mit einer Capillarpipette *j* in ein *Strzyzowski*sches Trichterchen (*h* in Abb. 11, C) übertragen. Durch ein Asbestbäuschchen *g* wird in bekannter Weise[3] (S. 28) die Flüssigkeit in ein mit 0,1-ccm-Einteilungen versehenes Spitzröhrchen *i* filtriert. Die Flüssigkeit wird auf ein bestimmtes Volumen gebracht, z. B. 0,5 ccm. Diese Grundlösung „S" enthält die Elemente in Form von NaCN, (NaCNS ?), Na_2S, NaCl und NaJ.

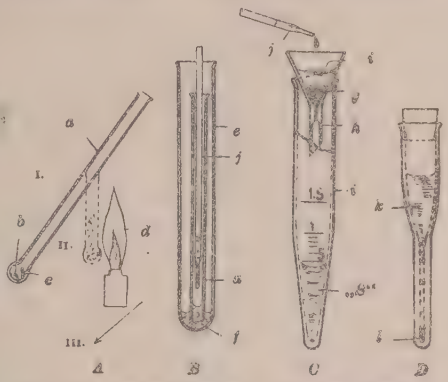


Abb. 11. Natriumschmelze und halbquantitative Schätzung der Elemente in der qualitativen Elementaranalyse. Ungefähr natürliche Größe. Erklärung der Buchstaben im Text.

Je 0,1 ccm der Lösung „S" wird für die Schätzung der Elemente verwendet. Für den Stickstoffnachweis (Cyanidnachweis) wird die Flüssigkeit mittels Capillarpipette in ein Mikrozentrifugierröhrchen (*k* in Abb. 11, D) nach *Benedetti-Pichler* und *Spikes*[34] mit zylindrischem Ende von 1 mm Innendurchmesser übertragen. Man fügt 2 bis 4 mg $FeSO_4$ zu, wobei in Anwesenheit von Sulfiden eine Schwarzfärbung auftritt; in diesem Fall gibt man noch etwa 10 cmm 5%ige NaOH und eine neuerliche Menge $FeSO_4$ zu, bevor man 2 Minuten lang auf dem Wasserbad erhitzt. Nach raschem Abkühlen (Wasserleitung) wird 0,1 ccm verdünnte Schwefelsäure zugegeben, worauf in kurzer Zeit eine Färbung und bei größeren Mengen ein Niederschlag von Berlinerblau zu beobachten ist. Nach 20 bis 30 Minuten wird nach bestimmten Regeln zentrifugiert und dann die Länge der Niederschlagssäule *l* in Millimetern gemessen. Aus einer Eichkurve (*M* in Abb. 12), die unter gleichen Versuchsbedingungen mit organischen Verbindungen bekannten Stickstoffgehalts aufgenommen wird, findet man den der gemessenen Länge entsprechenden Stickstoffwert in γ. In unserem Beispiel entspricht die gemessene

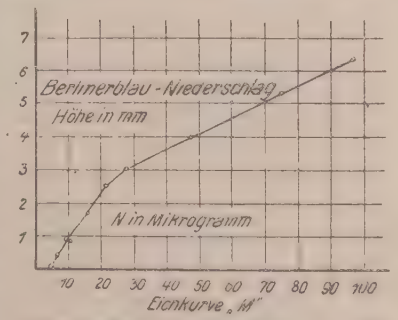


Abb. 12. Eichkurve für Schätzung des Stickstoffgehalts.

Länge von 2 mm aus der Eichkurve 18 γ N, während theoretisch 20 γ N in 0,1 ccm vorhanden sind, d. h. man schätzt 9% N an Stelle des angenommenen Wertes von 10% N. Die Empfindlichkeit des Nachweises liegt bei ungefähr 6 γ organisch gebundenem Stickstoff. Die Bildung von Rhodanid wurde selten beobachtet, obwohl vorwiegend Schwefel-Stickstoff-Verbindungen analysiert wurden.

In ähnlicher Weise wird während der Warteperiode die Schätzung für die Sulfide vorgenommen (durch Bildung von PbS in essigsaurer Lösung und Messung der Niederschlagssäule). Für die Halogenbestimmung wird die Lösung „S" mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, 5 bis 10 Minuten auf dem Wasserbad zur Vertreibung von H_2S und HCN erwärmt, gekühlt, 5 cmm HNO_3 und 50 cmm 5%ige $AgNO_3$-Lösung zugesetzt. Nach entsprechendem Zentrifugieren wird die Länge aller Silbersalze gemessen und dann werden die einzelnen Halogene herausgelöst: AgCl mit Ammoniumcarbonat und AgBr mit 20%igem Ammoniak, während das AgJ zurückbleibt. Nachdem in unserem Beispiel annähernd gleiche Teile Cl und J gefunden werden, ist sicherheitshalber noch mit 0,1 ccm der Lösung „S" auf Bromid zu prüfen, am besten mit der Eosinprobe nach *Feigl*,[85] die sich besonders für Spuren in Gegenwart der anderen Halogene eignet. Der Rest der Lösung „S" dient teilweise zur Prüfung auf Phosphor durch Überführung in Phosphat und Schätzung des mit Ammoniummolybdatlösung entstandenen Niederschlages und zur Prüfung auf Fluor durch Fällung des Calciumfluorids in essigsaurer Lösung.

Der Phosphornachweis wird eindeutiger, wenn die Zersetzung durch Schmelzen mit Na_2CO_3 und KNO_3 auf einem schmalen Objektträger oder nach dem *Carius*-Verfahren[17,21] erfolgt. Im Mikro-*Carius*-Verfahren, das *Emich*[86] ausführlich für den Schwefelnachweis beschrieb, sind nur geringfügige Änderungen notwendig, um die Schätzung zu ermöglichen. An Stelle der Quarzcapillaren verwendet man solche aus Pyrexglas. Obwohl in über 200 Versuchen unter extremen Bedingungen nur einmal das zugeschmolzene Röhrchen explodierte, sei der Gebrauch eines Schutzschildes aus Sicherheitsglas, das auf einer Aluminiumplatte montiert sein kann, aus allgemeinen Sicherheitsgründen angeraten. In 0,2 bis 0,8 mg von 50 unbekannten Verbindungen wurde der Schwefelgehalt durch Schätzung des $BaSO_4$ in 0,3 bis 1 mm weiten Capillaren innerhalb von 5% (relativ) bestimmt, wobei die Prozentgehalte zwischen 0,1 und 5% Schwefel lagen. Vergleichsproben haben sich in zugeschmolzenen Capillaren bis jetzt über den Zeitraum von 2 Jahren unverändert gehalten.

Das Mikro-*Carius*-Verfahren wird besonders für die Schätzung von P, As, Sb, Bi und Se in organischen Verbindungen und für sehr leicht flüchtige Substanzen empfohlen.

Das in dieser Zeitschrift erwähnte Beispiel[17] zeigt, wie man den Einfluß anderer Ionen auf das zu bestimmende Ion studieren kann. Schwierig-

keiten in der Schätzung ergaben sich beim Stickstoffnachweis, wenn neben viel Arsen und Schwefel wenig Stickstoff vorliegt; die Sicherheit des Nachweises wird allerdings nicht beeinflußt, nur die Genauigkeit der Schätzung.

Ein Beispiel für die Zweckmäßigkeit des Verfahrens sei hier angeführt: *Fisher*[71] (S. 50) empfiehlt 4,4′-Dichlor-2,2′-dinitrodiphenyl-disulfid ($C_{12}H_6Cl_2N_2O_4S_2$), ein Eastman-Kodak-Präparat, als Probesubstanz zur Erlernung der qualitativen Elementaranalyse. 1, 0,8 und 0,5 mg dieser Substanz ergaben mit der Mikronatriumschmelze: N = 6%, 5%, 6%; S = 17%, 19%, 18%; Cl = 15%, 18%, 19%. Die berechneten Werte sind: N = 7,43%; S = 17,0%; Cl = 18,8%; C = 38,2%. Obwohl die Resultate innerhalb der 5%-Fehlergrenze liegen, schien eine bessere Übereinstimmung der Schwefel- und Stickstoffwerte mit der Theorie im Bereich der Möglichkeit zu sein. In der Erhitzungsprobe wurden sodann ungefähr 20% Asche gefunden, die bei der qualitativen Analyse als fast reines Na_2SO_4 erkannt wurde. Eine quantitative Elementaranalyse bestätigte dann die Vermutung, daß der theoretische Schwefelgehalt durch eine Beimischung von Na_2S_2 vorgetäuscht werde (Na_2S_2 und NaOH werden in der Herstellung des Präparats verwendet). Die Werte der quantitativen Elementaranalyse waren: N = 5,99%; S = 16,6%; C = 31,3%; Na_2SO_4 = 18,8%; Cl = nicht bestimmt. Von nun an wird das Präparat von den Erzeugern nicht mehr durch die Schwefelbestimmung allein kontrolliert, sondern durch die zweite und wichtigere Aschenbestimmung.

4. *Löslichkeitsverhalten:* Das Löslichkeitsverhalten einer organischen Verbindung spielt eine wichtige Rolle in der weiteren Einordnung; so unterteilen *Shriner* und *Fuson*[7] die Verbindungen in neun Löslichkeitsklassen. Mehrere Verfahren sind für die Bestimmung in diesem Sinne erprobt worden. Beim Arbeiten auf dem Objektträger mit Beobachtung durch das Mikroskop werden annähernd genaue Ergebnisse im Dezimilligrammverfahren erhalten; es sei hier aber auf eine Reihe von Einschränkungen aufmerksam gemacht.[35]

Eine halbquantitative Auswertung ist gerade bei diesem Verfahren von wesentlicher Bedeutung, da ja die Einteilung in die Löslichkeitsklassen von *Shriner* und *Fuson* und von *Kamm*[6] nach zahlenmäßigen Verhältnissen erfolgt. Eine Substanz wird als löslich bezeichnet[7] (S. 7), wenn sich 0,2 ccm (0,1 g einer festen Verbindung) in 3 ccm des Lösungsmittels bei Zimmertemperatur auflösen. Feste Körper müssen fein gepulvert sein (Mikromörser). Für die Mikroausführung eignen sich die in Abb. 11 mit *k* bezeichneten Mikrozentrifugierröhrchen. Die zu prüfende Verbindung und das Lösungsmittel werden im gleichen Verhältnis wie oben verwendet, wobei die untere Grenze bei ungefähr 100 γ der Probe liegt. Wenn die Substanz in einem Lösungsmittel als unlöslich angesprochen wurde,

wird nach Trennung der festen und flüssigen Phase neuerlich ein Lösungsmittel zugefügt, bis das Löslichkeitsverhalten bestimmt ist; dies begründet die verhältnismäßig große Materialmenge. Flüssigkeiten werden nach der spezifischen Gewichtsbestimmung den Pipetten entnommen, wodurch sich eine neuerliche Wägung umgehen läßt. Feste Körper wägt man mit der Hartmann & Braun-Torsionswaage oder der verbesserten Federwaage (Abb. 1), während die Lösungsmittel in Capillarpipetten abgemessen werden. Die Komponenten werden mit einem Glasfaden im zylindrischen Teil gemischt, nach dem Zentrifugieren wird die Niederschlagssäule gemessen und Veränderungen in der Länge festgestellt Dies erlaubt die Entscheidung über löslich und unlöslich mit ungefähr 10% Genauigkeit. Nach längeren Versuchsreihen hat sich der Verfasser für die Wahl von Mikrozentrifugierröhrchen mit 1 mm Innendurchmesser im Meßteil entschieden, da mit kleineren Durchmessern, z. B. 0,5 mm, eine Reinigung kaum mehr möglich oder zumindest nicht mehr praktisch war.

Capillarröhrchen von 0,5 mm Durchmesser mit 100 bis 200 γ Substanz geben nach *Schneider* und *Foulke*[10,11] zufriedenstellende Resultate mit der Möglichkeit einer halbquantitativen Schätzung. Das Verfahren ähnelt im Fall von Flüssigkeiten dem von *Niederl* beschriebenen Mikroverfahren.[47] Auch eine vergröberte Schlierenmethode dient für die Bestimmung des Löslichkeitsverhaltens.[10,11]

5. *Reaktionen mit Spezialreagenzien für die Erkennung funktioneller Gruppen.* Eine Reihe von Spezialreaktionen dient zur Erkennung gewisser funktioneller Gruppen, des gesättigten oder ungesättigten Charakters einer Verbindung, zur Unterscheidung von primären, sekundären und tertiären Aminen usw. Diese Reaktionen müssen in systematischer Weise nacheinander angewendet werden, um nach Möglichkeit einige „Gruppen" in kurzer Zeit zu erkennen. Hier soll man die von *Feigl*[85] ausgearbeiteten Tüpfelreaktionen oder spezielle kristalloptische Untersuchungen einschließen, obwohl diese Verfahren erst nach Herstellung eines Derivats eine wichtige Rolle spielen. *Schneider* und *Foulke*[12,13] haben sich mit diesem Teil des planmäßigen Ganges nach *Mulliken* und *Huntress*[14] eingehendst beschäftigt, und es sei darum auf diese Arbeiten hingewiesen.

Die Suche in der Literatur nach Verbindungen, die in den gefundenen Eigenschaften übereinstimmen, braucht in einer Beschreibung von mikrochemischen *Arbeitsverfahren* wohl nicht behandelt zu werden. Die endgültige Identifizierung der unbekannten Substanz erfolgt durch die Herstellung von Derivaten und Bestimmung einer charakteristischen physikalischen Eigenschaft sowie durch Spezialreaktionen.

Die hier in groben Umrissen wiedergegebenen Untersuchungen sind keineswegs als abgeschlossen zu betrachten. Sie haben aber schon etwas

erkennen lassen, was man eigentlich aus der geschichtlichen Entwicklung der Mikrochemie seit *Emichs* und *Pregls* Arbeiten ohne weiteres erwarten konnte: die Mikromethoden sind den üblichen Methoden zumindest ebenbürtig, weisen aber die allgemein bekannten Vorteile auf. Jeder Analytiker vergeudet wertvolle Zeit, wenn er sich nicht im vollsten Ausmaß der feineren mikrochemischen Arbeitsmethoden bedient. Es ist zu hoffen, daß die vorliegenden Arbeiten auch auf dem Gebiete der qualitativen organischen Analyse, die bisher der Aufnahme von Mikromethoden einigermaßen skeptisch gegenüberstand, zu einer optimistischen Auffassung Veranlassung geben werden.

Schrifttum.

[1] *F. Emich* in *Abderhaldens* Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden, Bd. I, 3. Wien u. Berlin.

[2] *F. Emich*, Lehrbuch der Mikrochemie, 2. Aufl. München 1926.

[3] *F. Emich*, Mikrochemisches Praktikum, 2. Aufl. München 1931.

[4] *S. P. Mulliken*, A Method for the Identification of Pure Organic Compounds. New York: J. Wiley and Sons. 1904.

[5] *H. Staudinger*, Anleitung zur organischen qualitativen Analyse, 2. Aufl. Berlin 1929.

[6] *O. Kamm*, Qualitative Organic Analysis, 2nd Edition. New York: J. Wiley and Sons. 1932.

[7] *R. L. Shriner* und *R. C. Fuson*, The Systematic Identification of Organic Compounds, 2nd Edition. New York: J. Wiley and Sons. 1940.

[8] *L. Rosenthaler*, Der Nachweis organischer Verbindungen, 2. Aufl. Stuttgart 1923.

[9] *W. Garner*, Industrial Microscopy. London: Pitman and Sons. 1932.

[10] *D. G. Foulke* und *F. Schneider*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **10**, 104 (1938).

[11] *D. G. Foulke* und *F. Schneider*, ebendort **10**, 445 (1938).

[12] *D. G. Foulke* und *F. Schneider*, ebendort **11**, 111 (1939).

[13] *D. G. Foulke* und *F. Schneider*, ebendort **12**, 554 (1940).

[14] *S. P. Mulliken* und *Huntress*, Method for Identification of Pure Organic Compounds, 2nd Edition. New York: J. Wiley and Sons; zit. nach *Foulke* und *Schneider*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 556 (1940).

[15] *L. Kofler*, Angew. Chem. **51**, 703 (1938).

[16] J. Franklin Inst. **226**, 813 (1938).

[17] Richmond Meeting, A. C. S., December 1937; Mikrochem. **24**, 97 (1938).

[18] Mikrochem. **25**, 167 (1938).

[19] J. Franklin Inst. **225**, 164 (1938); ebendort **227**, 71 (1939); ebendort **228**, 707 (1939).

[20] *H. K. Alber* und *J. T. Bryant*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 305 (1940).

[21] *H. K. Alber* und *C. J. Rodden*, ebendort **10**, 47 (1938); Mikrochem. **23**, 235 (1938).

[22] *W. G. Batt* und *H. K. Alber*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **13**, 127, 1941; Mikrochem. **25**, 391 (1938).

[23] *H. Mouquin* und *H. K. Alber*, Pittsburgh Meeting, A. C. S., 1936; Mikrochem. **21**, 142 (1937).

[24] *H. K. Alber*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 764 (1940); Mikrochem. **25**, 392 (1938).

[25] *H. K. Alber*, Cincinnati Meeting, A. C. S., April 1940; Mikrochem. **28**, 338 (1940); in Vorbereitung für die Veröffentlichung in Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **13** (1941).

[26] Chemistry Course No. 201: Qualitative Organic Analysis, New York University, Graduate School, 1935, gehalten bei Dr. *J. B. Niederl*.

[27] *A. A. Benedetti-Pichler* und *W. F. Spikes*, Introduction to the Microtechnique of Inorganic Qualitative Analysis. Microchemical Service, Douglaston, N. Y., 1935.

[28] *A. A. Benedetti-Pichler* und *H. Lieb*, Mikrochemische Analyse in Chemisch-Technische Untersuchungsmethoden, Ergänzungswerk zur 8. Aufl. Berlin 1939. S. 268—354.

[29] *K. Bernhauer*, Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik. Berlin 1934.

[30] *N. D. Cheronis*, J. chem. Educat. **16**, 28 (1939).

[31] *A. Dadieu* und *H. Kopper*, Angew. Chem. **50**, 367 (1937).

[32] *J. Erdös* und *B. László*, Mikrochem. **27**, 211 (1939).

[33] *J. B. Niederl*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **7**, 214 (1935).

[34] *A. Soltys*, Mikrochem., *Molisch*-Festschrift, 393 (1936).

[35] *C. F. Wright*, Canad. J. Res., Sect. B **17**, 302 (1939).

[36] *A. Friedrich*, Mikrochem. **15**, 35 (1934).

[37] *É. M. Chamot* and *C. W. Mason*, Handbook of Chemical Microscopy, Second Edition. New York: J. Wiley and Sons. 1938 and 1939.

[38] *H. K. Alber*, Mikrochem. **14**, 219 (1934).

[39] *H. K. Alber*, Mikrochem. **25**, 47 (1938).

[40] *H. K. Alber*, Z. analyt. Chem. **90**, 87 (1932).

[41] *H. K. Alber*, ebendort **90**, 100 (1932).

[42] *B. L. Clarke* und *H. W. Hermance*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **7**, 218 (1935).

[43] *A. O. Gettler*, *J. B. Niederl* und *A. A. Benedetti-Pichler*, Mikrochem. **11**, 167 (1932).

[44] *A. O. Gettler* und *J. Fine*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 469, 559 (1939).

[45] *L. Titus* und *V. Meloche*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **5**, 286 (1933).

[46] *G. Gorbach*, Mikrochem. **12**, 161 (1933). — *G. Gorbach* und *A. Sablatnög*, ebendort **14**, 256 (1934).

[47] *J. B. Niederl*, J. Amer. chem. Soc. **51**, 474 (1929).

[48] *B. L. Browning*, Mikrochem. **26**, 54 (1939).

[49] *A. Soltys*, Mikrochem., *Emich*-Festschrift, 275 (1930).

[50] *G. Klein* und *O. Werner*, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **148**, 141 (1925).

[51] *R. Fischer*, Mikrochem. **15**, 247 (1934).

[52] *A. Fuchs*, Mh. Chem. **45**, 129 (1922).

[53] *F. Pregl*, Mikrochem. **2**, 76 (1924).

[54] *E. Eigenberger*, Mikrochem. **10**, 57 (1932).

[55] *H. K. Alber*, J. Franklin Inst. **228**, 177 (1939).

[56] *L. Zechmeister* und *L. v. Cholnoky*, Die chromatographische Adsorptionsmethode, 2. Aufl. Wien 1938.

[57] *H. Brockmann*, Angew. Chem. **53**, 384 (1940).

[58] *A. A. Benedetti-Pichler* und *J. R. Rachele*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 233 (1940).

[59] Privatmitteilung von Mr. *D. F. Hayman*, Merck & Co., Inc., Rahway, N. J.

[60] *E. P. Clark*, J. Assoc. off. agric. Chemists **16**, 418 (1933).

[61] *A. A. Benedetti-Pichler*, Mikrochem., *Emich*-Festschrift, 6 (1930).

[62] *H. K. Alber*, Mikrochem. **18**, 94 (1935).

[63] *H. K. Alber* und *J. Harand*, J. Franklin Inst. **224**, 729 (1937); Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **10**, 403 (1938).

[64] *L. Kofler* und *A. Kofler*, mit *A. Mayrhofer*, Mikroskopische Methoden in der Mikrochemie. Wien-Leipzig 1936.

[65] *L. Kofler*, Mikroskopische Methoden zur Identifizierung organischer Substanzen. Beiheft zur Z. Ver. dtsch. Chem. Nr. 36 (1940); durch Auszug in Angew. Chem. **53**, 107 (1940).

[66] *C. Weygand* und *W. Grüntzig*, Mikrochem. **10**, 1 (1932).

[67] *C. Weygand*, Angew. Chem. **49**, 243 (1936).

[68] *R. Fischer*, Mikrochem. **28**, 173 (1940).

[69] *L. Kofler* und *A. Kofler*, Angew. Chem. **53**, 434 (1940).

[70] *C. W. Mason* und *T. G. Rochow*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **6**, 367 (1934).

[71] *H. L. Fisher*, Laboratory Manual of Organic Chemistry, 4th Edition. New York: J. Wiley and Sons. 1938.

[72] *F. Pregl (H. Roth)*, Die quantitative organische Mikroanalyse, 4. Aufl. Berlin 1935. Eine ähnliche Methode der Siedepunktsbestimmung scheint von *H. Chapman Rose* in Transactions of the Chemical Society **33**, 175 (1878) beschrieben worden zu sein; zit. nach der dritten englischen Ausgabe des *Pregl*schen Werkes.

[73] *M. Furter*, Helv. chim. Acta **21**, 1666, 1680 (1938).

[74] *G. R. Clemo* und *A. McQuillen*, J. chem. Soc. (London) **1935**, 1220.

[75] *J. D. Bernal* und *D. Crowfoot*, Nature (London) **134**, 809 (1934); **135**, 305 (1935).

[76] *J. W. Retgers*, Neues Jahrbuch Mineralogie 1889, (2), 185; Z. physik. Chem. **3**, 298, 497 (1889).

[77] Nat. Paint Bull. **1**, 12, 13 (Februar), 14 (März 1937); siehe auch Einleitung, ebendort **1**, 5 (1937).

[78] *Ch. P. Saylor*, J. Res. nat. Bur. Standards **15**, 277 (1935).

[79] *Ruth Beutler*, Mikrochem. **16**, 133 (1935).

[80] *P. Krumholz*, Mikrochem. **25**, 242 (1938).

[81] *J. R. Bowman*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 409 (1939).

[82] *H. K. Alber* und *M. von Renzenberg*, Z. analyt. Chem. **86**, 114 (1931).

[83] *A. Gawalowski*, Z. analyt. Chem. **64**, 471 (1924).

[84] *A. A. Benedetti-Picher* und *W. F. Spikes*, Mikrochemie, *Molisch*-Festschrift, 6 (1936).

[85] *F. Feigl* und *J. W. Matthews*, Qualitative Analysis by Spottests, 2nd English Edition. New York: Nordemann Publishing Co., Inc. 1939. S. 162.

[86] *F. Emich*, Z. analyt. Chem. **56**, 10 (1917).

Zusammenfassung.

Während eines Zeitraumes von 8 Jahren wurden Versuche mit dem Zweck ausgeführt, in systematischer Weise die Möglichkeiten der Anwendung verschiedener Mikroverfahren auf das oft benutzte Schema der qualitativen Analyse nach *Mulliken* sowie *Shriner* und *Fuson* zu studieren.

Diese Arbeiten wurden mit besonderer Berücksichtigung der noch nicht publizierten Teile nochmals durchgesehen. Die Auswahl der geeignetsten Verfahren für jeden Schritt dieses Schemas gründete sich auf eine Anzahl von Erfordernissen wie: Anwendung einfacher Verfahren sowie von Verbindungen von im Handel erhältlichem Reinheitsgrad, von leicht zu reinigenden Geräten und von Arbeitsmethoden, die eine halbquantitative Abschätzung innerhalb 5% Genauigkeit ermöglichen.

Die vorausgehende Reinigung der Verbindungen wird gleichzeitig mit der Trennung der Gemische in die einzelnen Bestandteile sowie mit der Darstellung von Derivaten behandelt, welch letztere Maßnahme zur endgültigen Identifizierung der unbekannten Verbindung beiträgt. Gestützt auf ausgedehnte experimentelle Erfahrung werden Ratschläge hinsichtlich der Apparaturen und Verfahren angegeben, und zwar betreffend: Waagen, mechanische Trennung, mikroskopische Untersuchung, Pulvern, Mischen, Eindampfen, Trocknen, Einfluß ausgewählter Milligramm- (Zentigramm-) Verfahren auf das Ergebnis, Temperaturmessungen, Destillation, Extraktion, Sedimentation, Scheidetrichter, Sublimation, Reinigung durch Umkristallisieren, Trennung von flüssiger und fester Phase bei niedrigen, gewöhnlichen und erhöhten Temperaturen, Adsorption, allgemeine Geräte und Ausstattung des Laboratoriums.

Unter Annahme einer verhältnismäßig reinen Verbindung wird eine (halbquantitative) Verbrennungsprobe zur vorläufigen Orientierung ausgeführt. Weitere Schritte zur Identifizierung der festen oder flüssigen Verbindung werden durch Bestimmungen der physikalischen Konstanten unternommen, von denen die wichtigsten die Ermittlung des Mikroschmelzpunktes, des Mikrosiedepunktes (in der Capillare), des spezifischen Gewichtes (in der Mikropipette), des Brechungsindex (mit dem Mikrorefraktometer), der optischen Drehung (in Mikropolarimeterröhren) und der Viskosität (in einem Capillarrohr) betreffen. Die meisten Proben gestatten die Wiederverwendung der Substanz nach der Prüfung.

Ein weiterer wichtiger Schritt ist die Elementaranalyse, für die ein System halbquantitativer Bestimmung entwickelt wurde. Das Verfahren beruht auf Schmelzung mit Natriummetall und Abschätzung der Länge der Niederschlagsmenge in Zentrifugenröhrchen mit zylindrischen Enden. Stickstoff wird als Berlinerblau gefällt, Schwefel als Bleisulfid, Halogene als Silberhalogenide (die nach ihren Löslichkeiten unterschieden werden können), Phosphor als Phosphorammoniummolybdat usw. Eine andere Methode der Zersetzung besteht in der Behandlung des Niederschlages mit Salpetersäure in zugeschmolzenen Kapillarröhren (Mikro-*Carius*-Methode). Dieser Vorgang ist besonders geeignet zur Untersuchung von Spuren und flüchtigen Substanzen.

Es werden auch Hinweise auf Löslichkeitsproben und Spezialreaktionen sowie auf besondere Farbreaktionen gegeben.

Die qualitative Analyse organischer Substanzen kann im Mikromaßstab mit dem gleichen Erfolg, wenn nicht sogar mit größerer Wirksamkeit ausgeführt werden als im gewöhnlichen Makromaßstab.

Summary

Over a period of eight years experiments have been carried out with the intention of studying systematically the possibilities of applying various micro-techniques to the widely used schemes of qualitative organic analysis by *Mulliken*, and by *Shriner* and *Fuson*. This work is reviewed with emphasis on the parts which have not yet been published. The selection of the most suitable procedure for each step in the scheme is based on a number of requirements, such as the use of simple procedures, of compounds of commercial grade, of equipment easily to be cleaned, of techniques which allow a semi-quantitative estimation within 5%, etc.

The preliminary purification of the compound is treated together with the separation of mixtures into the single constituents and with the preparation of derivatives, a step often needed in the final identification of the unknown compound. Based on extensive experimental material, recommendations are made for apparatus and procedures, which include: balances, mechanical separation, microscopical investigation, grinding, mixing, evaporation, drying, influence of selected milligram to centigram procedures on the yield, measurement of temperature, distillation, extraction, sedimentation, separatory funnel, sublimation, purification through recrystallization, separation of solid and liquid phase at low, normal, and elevated temperatures, adsorption, general tools, and equipment of laboratory.

Assuming a relatively pure compound, a (semi-quantitative) ignition test is carried out for preliminary information. Further steps towards the identification of the solid or liquid compound are taken by determining the physical constants, the most important of which are the micro-melting point (on the hot stage), the micro-boiling point (in the capillary), the specific gravity (in the micro-pipet), the refractive index (with the micro-refractometer), the optical rotation (in micro-polarimeter tubes), and the viscosity (in a capillary tube). Most of the methods allow recovery of the sample after the test.

A further important step is the elementary analysis, for which a system of semi-quantitative estimation has been developed. The procedure is based on fusing with sodium metal, and estimating the length of precipitates in centrifuge cones with cylindrical ends. Nitrogen is precipitated as Prussian blue, sulfur as lead sulfide, halogens as silver halides, which can be differentiated by their solubilities, phosphorus as ammonium phosphormolybdate, etc. Another method of decomposition consists of treating the compound with nitric acid in sealed capillaries (micro-*Carius*), a procedure which is especially suitable for traces and volatile compounds.

Reference is made to solubility tests and special reactions, as well as special color tests.

The qualitative analysis of organic compounds can be carried out on the micro-scale with the same efficiency, if not with even greater efficiency than on the ordinary scale.

Résumé *(W)*.

Au cours des travaux qui se sont étendus sur un espace de 8 années, l'auteur a étudié systématiquement les possibilités d'utilisation de divers procédés microchimiques suivant le schéma de l'analyse qualitative de *Mulliken*, ainsi que de *Shriner* et *Fuson*. Ces travaux ont été encore une fois mis au jour avec un soin particulier pour ce qui est de la partie non encore publiée. Le choix des procédés propres à chaque opération de ce schéma a été fait en tenant compte d'un ensemble d'exigences qui touchent aux diverses conditions suivantes: emploi de procédés simples, de réactifs du commerce à l'état de pureté suffisante, d'instruments pratiques à laver, dans le but de permettre une évaluation semiquantitative avec une précision de 5% au moins.

La purification préalable de la combinaison est étudiée en même temps que la séparation des constituants du mélange et que la préparation des dérivés; c'est donc un progrès vers une identification de la combinaison inconnue.

S'appuyant sur des expériences étendues, l'auteur donne un ensemble de conseils pratiques concernant les appareils et les procédés, et cela sur les points suivants: les balances, la séparation mécanique, l'examen microscopique, les poudres, les mélanges, l'évaporation, la dessiccation, l'influence relative du poids de la prise sur les résultats, la mesure des températures, la distillation, l'extraction, la sédimentation, les entonnoirs à séparation, la sublimation, la purification par recristallisation, la séparation des phases liquides et solides à basse température, haute température et température ordinaire, l'adsorption, les ustensiles ordinaires et l'équipement du laboratoire.

On peut effectuer un essai de combustion (semiquantitatif) pour avoir une orientation préalable, en tenant compte relativement de la pureté de la substance.

Des progrès ont été fait dans l'identification des combinaisons solides et liquides en déterminant des constantes physiques: de ces dernières, citons: la microdétermination du point de fusion, et du point d'ébullition (en tube capillaire), le poids spécifique mesuré au moyen de la micropipette, l'indice de réfraction (au moyen du microréfractomètre), le pouvoir optique (par le micropolarimètre) et la viscosité (en tube capillaire). La plupart de ces essais permettent une réutilisation des substances après usage.

Un progrès important a encore été réalisé pour l'analyse élémentaire dans le cas d'une analyse systématique semiquantitative. Le procédé consiste en une fusion de la substance avec du sodium métallique, suivie d'une évaluation de la longueur du précipité rassemblé au fond d'un tube centrifugeur de forme cylindrique. L'azote est précipité comme ferrocyanure ferrique, le soufre comme sulfure de plomb, les halogènes comme halogénures d'argent (qui peuvent être distingués les uns des autres par leurs solubilités différentes), le phosphore comme phosphomolybdate.

Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes.[1]

Von

Edith Nadler, Wien.

I. Anorganische (präparative und analytische) Chemie.[2]

Bach, J. M. (Buenos Aires, Labor. de Obras Sanitarias de la Nación): Nachweis kleiner Mengen von Vanadium; Empfindlichkeit der Methode nach *R. Montequi* und *M. Gallego*. An. Asoc. quím. argent. **28**, 108 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 3119.

Balz, G. (keine Ortsangabe): The spectrographic detection of small amounts of zinc in aluminium and its alloys. Aluminium **22**, 341 (1940); durch Chem. Abstr. **35**, 406 (1941).

Cambar, R. (keine Ortsangabe): Colorimetrische Bestimmung kleiner Quecksilbermengen durch die umgekehrte Nesslerreaktion. Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux **78**, 112 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2291.

Denigès, G. (keine Ortsangabe): Über eine einfache Unterscheidung von Borax und Natriumperborat. Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux **78**, 133 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2288.

Denigès, G. (keine Ortsangabe): Sehr empfindliche Mikroreaktionen auf Wismut und Antimon in freiem oder gebundenem Zustand. Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux **77**, 65 (1939); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1074.

Doldi, S. (Novara, Laboratorio Chimico A. N. J. C.): Colorimetrische Mikrobestimmung von Schwefel in Gasen. Atti X Congr. int. Chim., Roma **3**, 728 (1938); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1446.

Dumazert, Chr. und *Morgue, M.* (Marseille, Faculté de Médecine et de Pharmacie, Laboratoire A. Roche, Service de Chimie biologique): Submikrobestimmung von Phosphorsäure. Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 1151 (1939); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 249.

---

[1] Abgeschlossen mit sämtlichen am 15. Juni 1941 vorliegenden Zeitschriften.

[2] *Durchgesehen werden vor allem:* Mh. Chem.; Ber. dtsch. chem. Ges.; Z. anorg. allg. Chem.; Z. analyt. Chem.; Z. physik. Chem.; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.; Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; J. prakt. Chem.; Naturwiss.; Kolloid-Z.; Helv. chim. Acta; Recueil Trav. chim. Pays-Bas; Chem. Weekbl.; Bull. Soc. chim. France; Gazz. chim. ital.; Chem. Zbl.; Chem. Abstr. (soweit eingelangt).

Fife, J. G. (keine Ortsangabe): Studies in internal electrolysis. V. Determination of small quantities of copper in the presence of cadmium. Analyst **65**, 562 (1940); durch Chem. Abstr. **35**, 405 (1941).

Flood, H. (Institutt for uorganisk kjemi, Norges Tekniske Högskole): Über die Herstellung und anorganisch-chromatographische Anwendung von ionenaustauschfähigem Papier. Z. analyt. Chem. **120**, 327 (1940).

Gatterer, A. (Astrophysikalisches Laboratorium der Vatikanischen Sternwarte): Quantitative Bestimmung kleinster Beträge von Zusatzelementen in einem Grundelement, das spektralrein nicht erhältlich ist. Spectrochim. Acta (Berlin) **1**, 513 (1941).

Golz, R. K. (Leningrad, Chemisch-Technologisches Krassnosnamenski Institut): Halbmikrogasanalyse. Betriebs-Lab. 8, 1078 (1939); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1070. Die vorgelegte Gasmenge beträgt 5 ccm.

Gôto, Hidehiro (keine Ortsangabe): Fluorescenzanalyse V. Fluorescenznachweis I. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ., Ser. I, **29**, 204 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1069. (Orig. englisch.)

Gôto, Hidehiro (keine Ortsangabe): Fluorescenzanalyse VI. Fluorescenznachweis II. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ., Ser. I, **29**, 287 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1069. (Orig. englisch.)

Gôto, Hidehiro (keine Ortsangabe): Fluorescenzanalyse VII. Über die Verwendung von Rhodamin B und Fluorescein als Fluorescenzindicatoren bei Oxydationstitrationen. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ., Ser. I, **29**, 446 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1848. (Orig. englisch.)

Gôto, Hidehiro (keine Ortsangabe): Fluorescenzanalyse VIII. Spektroskopische Untersuchung der Fluorescenznachweise. Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ., Ser., I **29**, 461 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1848. (Orig. englisch.)

Hirano, Sizo (Institute of Techno-Analytical Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo, Imperial University): A new method for the determination of a small quantity of chlorine by the iodometry. J. Soc. chem. Ind. Japan, suppl. Bind. **44**, 30 (1941).

Hoagland, Ch. J. (keine Ortsangabe): Microdetermination of sulfate and phosphate by manometric combustion of their organic precipitates. J. biol. Chemistry **136**, 543 (1940); durch Chem. Abstr. **35**, 407 (1941).

Howe, D. E. und *Mellon, M. G.* (Lafayette, Ind., Purdue University): Colorimetrische Eisenbestimmung mit Salicylaldoxim. Eine spektrophotometrische Studie. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 448 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1201.

Karaoglanov, Z. (Sofia, Bulgarien, Chemisches Institut der Universität): Empfindlichkeit chemischer Reaktionen. IV. Teil. Reaktionen von organischen Verbindungen. Z. analyt. Chem. **121**, 190 (1941).

Kawakita, Kimio und *Ichiyanagi, Bunji* (Kyoto, Japan, Kyoto Imperial University, Japanische physikalisch-chemische Gesellschaft): Eine neue Methode zur Entfernung einer kleinen Menge Kohlenoxyd aus Wasserstoff. J. Soc. chem. Ind. Japan, suppl. Bind. **43**, 121 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 413.

Kolthoff, I. M. und *Langer, A.* (Minneapolis, Minn., University): Ampero-

metrische Titration. V. Die Titration von Kobalt mit α-Nitroso-β-naphthol. J. Amer. chem. Soc. **62**, 3172 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2566.

Komatu, Humio und *Ito, Eisaku* (keine Ortsangabe): A simple method of determining carbon monoxide content of the air by palladium chloride paper. J. orient. Med. (Mandsch.) **32**, 119 (1940) (German Abstr. **82**, 1940); durch Chem. Abstr. **35**, 407 (1941).

Korenmann, I. M. (Gorki-Staatsuniversität, Lehrstuhl für analyt. Chemie): Tüpfelnachweis von Aluminium. J. Chim. appl. **13**, 1722 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 3264.

Korinski, A. (Tschernoretschensk, Chem. Fabrik): Zur analytischen Ausnützung der Capillareigenschaften des Filtrierpapiers. Betriebs-Lab. **8**, 688 (1939); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1200.

Kotelkow, N. S. und *Kotelkowa, K. P.* (Saratow, Landwirtsch. Institut): Bestimmung kleiner Chlorkonzentrationen. J. Chim. appl. **12**, 1092 (1939); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 550.

Kulberg, L. M. und *Rowinskaja, E. J.* (Kiew, Ernährungsinstitut, Laboratorium für Nährmitteichemie): Bestimmung von Aluminiumspuren mit Hilfe von Aluminon. Betriebs-Lab. **9**, 145 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 3264.

Kusnetzow, W. J. (Staatl. wiss. Forschungsinstitut für Mineralrohstoffe): Die komplexbildenden Eigenschaften von Azoverbindungen. I. 2-Oxy-5-methylazobenzol-4′-sulfosäure, ein neues Reagens für die qualitative und quantitative Bestimmung von Zirkonium und Hafnium. J. Chim. appl. **13**, 1257 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 3266.

Lucchi, L. (Mailand, Politecnico, Laboratorio di Elettrochimica): Bestimmung kleiner Mengen Kupfer in Aluminium nach der polarographischen Methode. Atti X Congr. int. Chim., Roma **3**, 429; durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1331.

Lundquist, R. V. (keine Ortsangabe): Assaying cyanide solutions for gold. Engng. Min. J. **141**, 51 (1940); durch Chem. Abstr. **35**, 404 (1941).

Mahr, C. (Karlsruhe): Analysenverfahren mit Sulfocarbamid, eine Möglichkeit, Jodid einzusparen. Chemiker-Ztg. **54**, 479 (1940).

Miller, Christina C. und *Lowe, A. J.* (Edinburgh, Univ.): Qualitative Halbmikroanalyse mit Bezug auf das System von *Noyes* und *Bray*: Die Tantal- und Wolframgruppe. J. chem. Soc. (London) **1940**, 1258; durch Chem. Zbl. **1941 I**, 3117.

Miller, Christina C. und *Lowe, A. J.* (ebenda): Qualitative Halbmikroanalyse mit Bezug auf das System von *Noyes* und *Bray*: Die Goldgruppe. J. chem. Soc. (London) **1940**, 1263; durch Chem. Zbl. **1941 I**, 3117.

Molland, J. (keine Ortsangabe): Dosage de quantités minimes des métavanadates. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **210**, 144 (1940).

Mueller, A. S. (keine Ortsangabe): Improved persulfate-arsenite method for the determination of manganese. Chemist-Analyst **29**, 78 (1940); durch Chem. Abstr. **35**, 405 (1941). Die Methode ist besonders geeignet für Legierungen mit niedrigem Mangangehalt.

Müller-Neuglück, H.-H. (Essen, Techn. Überwachungsverein): Die colorimetrische Schnellbestimmung des Magnesiums mit Hilfe von Titangelb. Wärme **63**, 446 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1575.

Nasini, A. G. und *May, P. L.* (Mailand, Politecnico, Istituto di chim. Industriale): Eine außerordentlich empfindliche Methode zur Bestimmung von Sauerstoff in Gasen. Atti X Congr. int. Chim., Roma **3**, 441; durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1199.

Nölke, F. (Abteilung für Elektrochemie der Siemens & Halske A. G., Berlin-Siemensstadt): Maßanalytische Fluorbestimmung mittels Zirkon-Alizarin-Farblackes. Z. analyt. Chem. **121**, 81 (1941).

Olson, L. C. und *De Turk, E. E.* (Illinois, Agr. Experiment Station): Schnellmikrobestimmung von Bor mit Chinalizarin und einem photoelektrischen Colorimeter. Soil Sci. **50**, 257 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2288.

Otto, H. (Halle a. d. Saale): Die Anwendung der Spektralanalyse für kulturhistorische Fragen. Spectrochim. Acta (Berlin) **1**, 382 (1941).

Pedersen, Leth H. (keine Ortsangabe): Die Bestimmung kleiner Kupfermengen in Zinn. Kem. Maanedsbl. nord. Handelsbl. kem. Ind. **21**, 155 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 3118.

Peschkowa, W. M. (Moskau, Katheder der analytischen Chemie): Über die Bestimmung von geringen Nickelmengen. Betriebs-Lab. **8**, 921 (1939); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2565.

Pfeilsticker, K. (Chemisches Untersuchungsamt der Stadt Stuttgart): Spektralanalyse der Halogene und anderer schwer anregbarer Nichtmetalle. Spectrochim. Acta (Berlin) **1**, 424 (1941). Von den meisten Nichtmetallen können zur Zeit 5 bis 20 γ in 2 mg Substanz gut nachgewiesen werden.

Ponomarew, W. D. (Swerdlowsk, Lehrstuhl für analytische Chemie der Universität): Tüpfelreaktion auf das Ammoniumion. Betriebs-Lab. **9**, 109 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1705.

Popow, P. G. (Charkow, Institut der Ingenieure des kommunalen Bauwesens): Über die Reaktion auf Silber mit Ammoniumpersulfat und Mangansulfat. J. Chim. gén. **10** (72), 1442 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2424.

Rainess, M. M. und *Krupkin, A. J.* (Leningrad, Staatl. Institut f. angew. Chemie): Elektrophotometrische Bestimmung von Fluor in Aluminiumsalzen. Betriebs-Lab. **8**, 399 (1939); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 804.

Rossi, L. und *Coronato, R. G.* (keine Ortsangabe): Differential analytical study of calcium, barium, strontium and lead sulfates. Rev. Asoc. bioquím. argent. **5**, Nr. 14, 17 (1940); durch Chem. Abstr. **35**, 403 (1941).

Schäfer, H. und *Sieverts, A.* (Jena, Chemisches Laboratorium der Universität): Beiträge zur maßanalytischen Bestimmung der Borsäure. Z. analyt. Chem. **121**, 161 (1941).

Schäfer, H. und *Sieverts, A.* (ebenda): Beiträge zur maßanalytischen Bestimmung der Borsäure. 2. Mitteilung. Z. analyt. Chem. **121**, 170 (1941).

Schapiro, M. Ja. (Odessa, Institut für seltene Metalle): Bestimmung von kleinen Antimonmengen in Quecksilbererzen. Betriebs-Lab. **8**, 986 (1939); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2564.

Scheinziss, O. G. (Odessa, Staatsuniversität, Lehrstuhl für analytische Chemie): Gewichtsanalytische Methode zur Bestimmung von Kalium, Rubidium und Cäsium. Betriebs-Lab. **9**, 162 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1849.

Scheinziss, O. G. (ebenda): Über die Verwendung von Fluorborsäure zum mikrochemischen Nachweis einiger Metalle. J. Chim. appl. **13**, 1101 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1849.

Schtatnow, W. J. (keine Ortsangabe): Bestimmung von Stickstoff, Phosphor, Kalium und löslicher Zucker in kleinen Einwaagen pflanzlicher Substanz. Chemisat. soc. Agric. **9**, Nr. 9, 44 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2425.

Schubert, Rea (Lautawerk, Lausitz, Ver. Aluminium-Werke, A. G.): Über die colorimetrische Kupferbestimmung in Leichtmetall-Legierungen. Angew. Chem. **54**, 87 (1941).

Van Slyke, D. D., Folch, J. und *Plazin, J.* (keine Ortsangabe): Manometric carbon determination. J. biol. Chemistry **136**, 509 (1940); durch Chem. Abstr. **35**, 407 (1941).

Souchay, P. (Laboratoire d'Analyse et Mésures chimiques. Faculté des Sciences Paris): Complexes métalliques de l'antipyrine et du pyramidon (1er mémoire). Applications analytiques au dosage de petites quantités de zinc, cadmium, cuivre. Bull. Soc. chim. France **7** (5), 797 (1940).

Spence, R. (Leeds, University): Ein neues Verfahren zur Mikroanalyse von Gasen. J. chem. Soc. (London) **1940**, 1300; durch Chem. Zbl. **1941 I**, 3117.

Ssuchenko, K. A. (Institut für Luftfahrtmaterialien): Bestimmung von Lithium in Aluminiumlegierungen nach der spektralanalytischen Methode. Betriebs-Lab. **8**, 836 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 804.

Stempel, B. (Chemische Untersuchungsstelle d. Wehrkreises VI, Münster i. W.): Verschärfung des Nachweises der schwefligen Säure. Z. analyt. Chem. **120**, 311 (1940).

Stonestreet, Gladys O. und *Wright, G. F.* (keine Ortsangabe): Mikrochemische Technik IV. Die Mikrobestimmung von Quecksilber und Halogen in Organoquecksilberverbindungen. Canad. J. Res., Sect. B **18**, 246 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 551.

Tananajew, N. A. und *Ssobolewa, T. A.* (Swerdlowsk, Ural-Industrie-Inst., Labor. f. analyt. Chemie): Tüpfelnachweis von Silber- und Quecksilber-Ionen. Betriebs-Lab. **9**, 561 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2692.

Thiel, A. und *Heinrich, H.* (Marburg, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität): Grundlagen und Anwendung der Absolutcolorimetrie. 19. Mitteilung. Zur Bestimmung des Titans und Kupfers. Z. analyt. Chem. **120**, 305 (1940).

Tschernichow, Ju. A. und *Usspenskaja, T. A.* (Staatsinstitut für seltene Metalle): Direkte Bestimmung von Cer und Thorium nach der Jodat-

methode auf volumetrischem und gewichtsanalytischem Wege. Betriebs-Lab. **9**, 276 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 3266.

Usspenskaja, T. A., Guldina, Je. J. und *Swerkowa, M. S.* (Wissenschaftliches Forschungsinstitut für seltene Metalle): Schnellmethode der Zirkonbestimmung. Betriebs-Lab. **9**, 142 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 3266.

Vladesco, R. (keine Ortsangabe): Le dosage du soufre par microsedimentation. Application au sang. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **211**, 642 (1940).

Wassiljew, A. M. und *Lissogurskaja, O. R.* (Kasan, Institut für Arbeitshygiene TNKS, Laboratorium für chemische Analyse des KChTJ): Über die maßanalytische Bestimmung von Magnesium und Phosphor. Trans. Kirov's Inst. chem. Technol. Kazan **7**, 81; durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2003.

Wilson, C. L. (Aldgate, Sir John Cass Technical Institute): Apparat zum qualitativen mikrochemischen Nachweis von Gasen. Analyst **65**, 407 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1705.

Wukulow, P. (Cherson, Landwirtschaftl. Institut): Mikrochemische Magnesiumbestimmung. Betriebs-Lab. **8**, 494 (1939); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1447.

II. Physikalisch-chemische und physikalische Methoden.[1]

Bendig, Maximiliane und *Hirschmüller, H.* (Göttingen, Institut für Mineralogie; Berlin, Institut für Zuckerindustrie): Die spektralcolorimetrische Bestimmung von Titan, Peroxyd und Fluor. Z. analyt. Chem. **120**, 385 (1940).

De Boer, F. (Amsterdam, Laboratorium voor Analytische Scheikunde der Universiteit van Amsterdam): Quantitative Spektralanalyse mittels des „Abreißbogens". Recueil Trav. chim. Pays-Bas **60**, 5 (1941).

Chevenard, P., Waché, X. und *Journier, E.* (keine Ortsangabe): Progrès récents des techniques d'analyse micromechanique des métaux. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **211**, 631 (1940).

Deniges, G. (keine Ortsangabe): Bedeutung des charakteristischen Mikrokristalltestes für den Identitätsnachweis von Kristalloiden. Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux **78**, 129 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2286.

Germann, F. E. E. und *Hensley, J. W.* (Boulder University, Department of Chemistry): Quantitative Lumineszenzcapillaranalyse. J. physic. Chem. **44**, 1071 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 3263.

Kirchberg, H. und *Möller, H.* (Düsseldorf, Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung): Bestimmung der Eisenverteilung in Erzdünnschliffen mit Röntgenstrahlen. Naturwiss. **29**, 166 (1941).

Müller, F. und *Kühn, K.* (Dresden, Institut für Elektrochemie und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule): Spektrographische

---

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Die unter I angeführten Zeitschriften.

Untersuchungen und Benzolbestimmungen an Leuchtgas unter Verwendung der Wasserstofflampe. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 81 (1941).

Pallmann, H. und *Hasler, A.* (keine Ortsangabe): Methodik der quantitativen Flammenspektroskopie. Mitt. Gebiete Lebensmittelunters. Hyg. **31**, 190 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 3263.

Schmid, G. und *Roll, A.* (Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung, Stuttgart): Die Wirkung intensiven Schalls auf Metallschmelzen. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 653 (1940). Zahlreiche Mikrobilder.

Vladesco, R. (keine Ortsangabe): Le dosage du soufre par microsédimentation. Application au sang. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **211**, 642 (1940).

Vladesco, R. (keine Ortsangabe): Le dosage des sucres réducteurs par microsédimentation. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **211**, 260 (1940).

Weibke, F. und *Schrag, G.* (Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung, Stuttgart): Die Bildungswärmen der niederen Phosphide einiger Metalle. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 222 (1941). Mikrobilder.

Werch, S. C. (Chicago, Ill.): Clinical application of the microdiffusion method for the estimation of acetone. J. Lab. clin. Med. **26**, 878 (1941).

III. Organische Chemie (präparativ und analytisch).[1]

Akano, Rokuro und *Watanabe, Masazo* (keine Ortsangabe): Über das Reduktionspotential des Formaldehyds mit besonderer Berücksichtigung seiner Mikroanalyse. Mitt. med. Akad. Kioto **30**, 629 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2289.

Aisenstadt, Je. J. (keine Ortsangabe): Mikrobestimmung von Jod in organischen Verbindungen. Betriebs-Lab. **9**, 48 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2566.

Alexejew, R. J. (Institut für chemische Reagenzien): Bestimmung von Pyridin in Ammoniak mittels Bromcyan und Benzidin. Betriebs-Lab. **8**, 807 (1939); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2425.

Awe, W. (Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen und Pharmazeutisches Institut der Universität Breslau): Über das Rhoeadin. Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **279**, 116 (1941). Mikrobilder.

Brodie, S. St. (New York, Jewish Memorial Hospital): Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmungen. Die Wirkung von Druck auf die Verkürzung der Verbrennungs- und Spülzeit. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 517 (1939); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1851.

Brückner, J. (Chemisch-Bakteriologisches Zentrallaboratorium des St. Johannis-Krankenhauses in Budapest): Die Bestimmung der

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Liebigs Ann. Chem. und alle unter I angeführten Zeitschriften mit Ausnahme von Z. anorg. allg. Chem. Siehe auch unter IV, V, VI und VII.

Cerebroside mit Hilfe des *Pulfrich*-Stufenphotometers. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **268**, 163 (1941).

Bürger, K. und *Baláž, F.* (Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule, München): Eine neue maßanalytische Mikrobestimmungsmethode für Methoxyl- und Äthoxylgruppen in organischen Verbindungen. Angew. Chem. **54**, 58 (1941).

Cardoso, H. T. (keine Ortsangabe): Technik für organische Mikro- und Halbmikroelementaranalyse (Kohlenstoff und Wasserstoff) mit dem Apparat von *Natelson*, *Brodie* und *Conner*. Mem. Inst. Oswaldo Cruz **34**, 441 (1939); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2836.

Clark, R. O. und *Stillson, G. H.* (Pittsburgh, Pa., Gulf Res. & Development Comp.): Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff unter Benützung der Absorptionsröhren von *Abrahamczik*. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 494 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1710.

Dostál, V. (Preßburg, Komensky-Universität): Beitrag zur Chlorbestimmung in organischen Substanzen. Chem. Listy Vědu Průmysl **33**, 78 (1939); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2001.

Gardner, Foulke D. und *Schneider, F.* (New Brunswick, N. J. Rutgers Univ., School of Chemistry und Flushing, N. Y., Queen's Coll., Department of Chemistry): Die Mikrotechnik der organischen qualitativen Analyse. Gruppenreaktionen für Verbindungen, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 554 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1709.

Goepfert, G. J. (New York, Fordham University, Department of Organic Chemistry): Eine Mikrobestimmung von Bernsteinsäure. Biochemic. J. **34**, 1012 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2836.

Horecker, B. L., Ma, T. S. und *Haas, E.* (Chicago, University): Bemerkung zur Bestimmung minimaler Mengen organisch gebundenen Phosphors. J. biol. Chemistry **136**, 775 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1851.

Kakinuma, Saburo und *Tamura, Takeo* (Metropolitan Police Board of Japan, Hygienic Laboratory): Untersuchungen über die mikroquantitative Bestimmung von Glukose, freier und konjugierter Glukuronsäure. 3. Die Verwendung von Saccharomyces sake Nr. 6 als Gärhefe. J. pharmac. Soc. Japan **60**, 211 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2836.

Karaoglanov, Z. (Sofia, Bulgarien, Chemisches Institut der Universität): Empfindlichkeit chemischer Reaktionen. IV. Teil. Reaktionen von organischen Verbindungen. Z. analyt. Chem. **121**, 190 (1941).

Karrer, P. und *Rentschler, H.* (Zürich, Chemisches Institut der Universität): Das Verhalten der verschiedenen Tocopherole beim Farbtest mit Salpetersäure. Helv. chim. Acta **24**, 302 (1941).

Kofler, L. (Innsbruck): Physikalische Mikromethoden zur Kennzeichnung organischer Substanzen. Österr. Chemiker-Ztg. **44**, 107 (1941).

Markwood, L. N. (Washington, D. C.): Turbidimetrische Bestimmung von Nikotin als Phosphorwolframat. J. Assoc. off. agric. Chemists **25**, 800 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2002.

Meyer, K. H., Bernfeld, P. und *Press, J.* (Genève, Laboratoire de Chimie inorganique et organique de l'Université): Recherches sur l'amidon VIII. La dégradation des constituants de l'amidon par la β-amylase. Helv. chim. Acta **23**, 1465 (1940).

Michailowa, M. N. und *Neumann, M. B.* (Leningrad, Institut für chemische Physik): Bestimmung kleiner Aldehyd- und Peroxydkonzentrationen nach der polarographischen Methode. Betriebs-Lab. **9**, 166 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1851.

Mozolowski, W. (Wilna, Stephan-Batory-Univ., Institut für physiologische Chemie): Die quantitative Bestimmung der Glukuronsäure und ihrer Kopplungsprodukte mittels der Naphthoresorcinreaktion von *Tollens*. Biochemic. J. **34**, 823 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2151.

Müller, E. (Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Würzburg): Die Nitranilsäure als Basenfällungsmittel. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **268**, 245 (1941). Mikrobilder.

Natelson, S., Brodie, S. St. und *Conner, E. B.* (Brooklyn, N. Y., Jewish Hospital): Die Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in Halbmikroproben mit einer stabilen und beweglichen Apparatur. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **10**, 609 (1938); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1576. Einwaagen zwischen 50 und 125 mg.

Pfeil, E. (Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt): Fortschritte in der Mikrochemie. III. Präparative Mikrotechnik. Angew. Chem. **54**, 161 (1941).

Quense, J. A. und *Dehn, W. M.* (keine Ortsangabe): Mikroskopische Identifizierung von einigen Zuckern und mehrwertigen Alkoholen. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 556 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2289.

Rosenthaler, L. (keine Ortsangabe): Über eine allgemeine Kohlenhydratreaktion. Pharmac. Acta Helvetiae **15**, 265 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2289.

Schäfer, H. und *Sieverts, H.* (Jena, Chemisches Laboratorium der Universität): Beiträge zur maßanalytischen Bestimmung der Borsäure. 2. Mitteilung. Z. analyt. Chem. **121**, 176 (1941).

Schulek, E. und *Rósza, P.* (Chemische Abteilung des Königl. Ungarischen Hygienischen Institutes, Budapest): Neues Verfahren zur Bestimmung des p-Benzochinons und zur Prüfung des Chinhydrons. Z. analyt. Chem. **121**, 258 (1941).

Schulek, E. und *Kovács, J.* (ebenda): Bromatometrische Bestimmung bzw. quantitative Reinheitsprüfung der die Vinylgruppe enthaltenden Chinaalkaloide. Z. analyt. Chem. **121**, 21 (1941).

Schoorl, N. (Utrecht, Pharmaceutisch Laboratorium der Universiteit): Quantitatieve bepaling van esters door koude verzeeping. Pharmac. Weekbl. **78**, 413 (1941).

Scott, E. W. und *Treon, J. F.* (Cincinnati, Ohio, University, Kettering Laboratory): Colorimetrische Bestimmung primärer Mononitroparaffine. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 189 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 936.

Sloof, A. und *van Duyn, D.* (Rotterdam, Laboratoire de Commerce et de recherches „Dr. D. van Duyn"): Analyse qualitative de substances organiques par hydrogénation. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59**, 1117 (1940).

Sommer, H. (San Francisco, California, University): Farbreaktion auf elementaren Schwefel in Pyridin und anderen Lösungsmitteln. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 368 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 936.

Souchay, P. (Laboratoire d'Analyse et Mésures chimiques. Faculté des Sciences Paris): Complexes métalliques de l'antipyrine et du pyramidone (1er mémoire). Applications analytiques au dosage de petites quantités de zinc, cadmium, cuivre. Bull. Soc. chim. France **7** (5), 797 (1940).

Stonestreet, Gladys O. und *Wright, G. F.* (keine Ortsangabe): Mikrochemische Technik. IV. Die Mikrobestimmung von Quecksilber und Halogen in Organoquecksilberhalogen-Verbindungen. Canad. J. Res., Sect. B **18**, 246 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 551.

Virtanen, A. J., Laine, T. und *Toivonen, T.* (Biochemisches Institut, Helsinki): Quantitative Bestimmung von gewissen Aminosäuren nach der Ninhydrinmethode. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **266**, 193 (1940).

Vladesco, R. (keine Ortsangabe): Le dosage des sucres réducteurs par micro-sédimentation. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **211**, 260 (1940).

Wachsmuth, H. (Antwerpen): Über neue Alkaloidreagenzien. Natuurwetensch. Tijdschr. **22**, 240 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2002.

Weber, A. Ph. (Rotterdam, Laboratoire des Usines van den Bergh's et Jurgens' S. A.): Du dosage des halogènes dans les composés organiques par destruction avec du nitrate de sodium et de l'oxide de calcium en tube scellé. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **59**, 1104 (1940).

Wilson, C. L. (keine Ortsangabe): Mikronachweise für Elemente in organischen Verbindungen. Teil II. Phosphor, Arsen und Antimon. Analyst **65**, 405 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1710.

Woker, G. und *Bernhard, P.* (Bern, Institut für phys.-chem. Biologie der Universität): Chemische Nachweismethoden des Vitamin F (I). Helv. chim. Acta **24**, 98 (1941).

Zeller, E. A. (Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Basel): Zur Mikrobestimmung des Ammoniaks, zugleich 2. Mitteilung zur Methodik der Schwangerschaftsbestimmung. Helv. chim. Acta **23**, 1509 (1940).

IV. Biochemie (Mensch und Tier).[1]

Born, H. J. und *Timoféeff-Ressovsky, Helene* (Berlin, Wissenschaftliches Laboratorium der Auer-Gesellschaft und Berlin-Buch, Genetische Abteilung am Kaiser-Wilhelm-Institut): Versuche mit radioaktivem Arsen an Mäusen. Naturwiss. **29**, 182 (1941).

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. Biochem. Z.; Chem. Zbl.; Chem. Abstr. (soweit eingelangt); siehe auch unter V und sinngemäß unter I, III, VI, VII.

Carayon-Gentil, A. (keine Ortsangabe): Bestimmung des Cholins bei einigen Wirbellosen mit Hilfe biologischer, chemischer und mikrochemischer Methoden. Bull. Soc. Chim. biol. **21**, 509 (1939); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 805.

Emmerie, A. (Utrecht, The Laboratory of Hygiene of the University): Colorimetric determination of tocopherol (Vitamin E). V. The estimation of tocopherol in butter. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **60**, 104 (1941).

v. Euler, H., Säberg, Ina und *Högberg, B.* (Vitamin-Institut der Universität Stockholm): Einfluß von Sexualhormonen auf den Brenztraubensäure- und Zuckergehalt des Blutes von normalen und sarkomtragenden Ratten II. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **268**, 235 (1941).

Giri, K. V. und *Krishnamurthy, P. V.* (Andhra University, Waltair, South India; Andhra, Medical College, Vizagapatan, India): Influence of purines, creatinine, and creatine on the oxidation of vitamin C. Nature (London) **147**, Nr. 3715, 59 (1941).

Hosino, Makato (keine Ortsangabe): A new method for the thiochrome reaction. J. pharmac. Soc. Japan **60**, 459 (1940) [Abstracts in German **18** (1940)]; durch Chem. Abstr. **35**, 479 (1941).

Huszák, St. (Hirnforschungsinstitut der Königl. Ungarischen Franz-Josefs-Universität): Beiträge zur Bestimmung der Brenztraubensäure in Gegenwart von Glukose bzw. Fructose in alkalischem Milieu. Biochem. Z. **307**, 184 (1941).

Leiner, M. und *Leiner, Gertrud* (Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Berlin): Die Aktivatoren der Kohlensäure-Anhydratase. Naturwiss. **29**, 195 (1941).

Lynen, F. (Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München): Über den aeroben Phosphatbedarf der Hefe. Ein Beitrag zur Kenntnis der *Pasteur*schen Reaktion. Liebigs Ann. Chem. **546**, 120 (1941).

Meunier, P. und *Vinet, Andrée* (keine Ortsangabe): Un réactif d'oxydation quantitative du tocophérol. Principe d'une méthode de dosage de la vitamin E. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **211**, 611 (1940).

Nielsen, N. (Carlsberg, Laboratorium, Kopenhagen): Ergänzende Untersuchungen über Wuchsstoffwirkung der Aminsäuren auf Hefe. Biochem. Z. **307**, 187 (1941).

Nollett, Henriette und *Raffy, Anne* (keine Ortsangabe): Teneur en riboflavine (vitamine B_2) de quelques organes de la grenouille *(Rana viridis)*. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **210**, 269 (1940).

Ott, M. (Abteilung für Biochemische Qualitätsforschung der Landwirtschaftlichen Versuchsstation Darmstadt): Spezifische Vitamin-C-Bestimmung. Angew. Chem. **54**, 170 (1941). Eine Übersicht.

Palei, T. Ja. (keine Ortsangabe): Bestimmung des B_1-Vitamins mittels der Mikroorganismen (Literaturübersicht). Microbiol. **9**, 521 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 232. Für sehr kleine Mengen, die durch biologische Methoden nicht nachgewiesen werden können, ist die Ultramethode mit Phycomyces gut.

Rao, Sundra (Andhra University, Waltair): Distribution of trace elements in biological material. J. Indian chem. Soc. **17**, 351 (1940).

Reschke, J. (Veterinär-Physiologisches Institut der Universität Leipzig): Zur Brauchbarkeit der Vitamin-C-Bestimmung mit chemischen Methoden. Vitamine u. Hormone **1**, 32 (1941).

Sabalitschka, Th. und *Priem, A.* (Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Militärärztlichen Akademie, Berlin, und Biologisch-Chemische Forschungsanstalt Berlin): Einwirkung von Temperatur und Sauerstoff auf Vitamin C. Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **82**, 133 (1941). Schluß obiger Arbeit: Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **82**, 145 (1941).

Scharrer, K. (Agrikulturchem. Institut der Universität Gießen): Biochemie der Spurenelemente. Berlin 1941.

Schulek, E., Kovács, J. und *Rósza, P.* (Chemische Abteilung des Königl. Ungarischen Hygienischen Institutes, Budapest): Bromatometrische Bestimmung der l-Ascorbinsäure (Vitamin C). Z. analyt. Chem. **121**, 17 (1941).

Srinivasan, M., Ramaswami, S. und *Sreenivasaya, M.* (keine Ortsangabe): Determination of peroxidase activity. Current Sci. **9**, 366 (1940); durch Chem. Abstr. **35**, 475 (1941).

Strohecker, R., Busse, A. und *Weinreich, A.* (Städtisches Lebensmitteluntersuchungsamt und Institut für Lebensmittelchemie, Gelsenkirchen): Über die Haltbarkeit von l-Ascorbinsäure (Vitamin C). Z. Unters. Lebensmittel **81**, 126 (1941).

Westenbrink, H. G. K. (keine Ortsangabe): Determination of cocarboxylase and aneurin. A micromodification of *Ochoa* and *Peter*'s method. C. R. Trav. Lab. Carlsberg, Sér. chim. **23**, Nr. 14 (1940).

Westenbrink, H. G. K., Goudsmit, J. und *Veldman, H.* (Laboratorium für physiologische Chemie d. Universität Amsterdam): Vergleich der Thiochrommethode und der manometrischen Methode zur Bestimmung des Aneurinpyrophosphats in tierischen Organen. Vitamine u. Hormone **1**, 15 (1941).

Westenbrink, H. G. K., van Dorp, D. A. und *Gruber, M.* (ebenda): The determination of aneurin and aneurinphosphates in yeast. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **60**, 185 (1941).

Woker, G. und *Bernhard, P.* (Bern, Institut für phys.-chem. Biologie der Universität): Chemische Nachweismethoden des Vitamin F (I). Helv. chim. Acta **24**, 98 (1941).

V. Medizinisch-chemische Methoden.[1]

Andrews, Mason C. und *Strauss, A. F.* (Norfolk, Va.): Comparative study on a new simple method of sulfanilamide determination in blood. J. Lab. clin. Med. **26**, 887 (1941).

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Wiener klin. Wschr.; Klin. Wschr.; Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol.; Chem. Zbl.; Chem. Abstr. (soweit eingelangt); alle unter IV angeführten Zeitschriften; siehe auch sinngemäß unter III, VI, VII, VIII, IX.

Berg, R. (Dresden, Weißer Hirsch): Die Spurenelemente in unserer Nahrung und in unserem Körper. Ernähr., Beih. Nr. 7, 1 (1940).

Bruzzone, L. und *Massimello, F.* (Turin, Università, Istituto di Clinica generale): Bestimmung des Eisens und des Gesamtkupfers im Blut bei verschiedenen Krankheiten III. Bestimmung des Eisens und Kupfers im Blut bei Anämie und Hämorrhagie. Arch. Scienze med. **69**, (65), 172 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 937.

Cambar, R. (keine Ortsangabe): Ermittlung von therapeutisch verwendeten Fluoresceinderivaten in organischem Material (Mercurochrom, Planochrom). Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux **78**, 165 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2290. Es können im Harn 0,0001 mg, im Kot 0,01 mg nachgewiesen werden.

Chatterjee, Hemendra Nath und *Gosh, Mohan, Gosh* (Department of Pathology, Carmichael Medical College, Calcutta): A note on the lecithin content of the blood of indian women in normal condition and pregnancy. J. Indian chem. Soc. **17**, 356 (1940).

Denis, X. und *Lambrechts, A.* (Lüttich, Universität, Institut de Clinique et de Policlinique médicales): Diagnostischer Wert des raschen Nachweises von Barbituraten im Harn bei Vergiftungen. Rev. belge Sci. méd. **12**, 247 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2693.

Eisenbrand, J. und *Sienz, M.* (Pharmazeutisch-Chemisches Untersuchungslaboratorium der I. G. Farbenindustrie A. G., Frankfurt a. M.- Höchst): Über den Zinkgehalt von menschlichen Pankreasdrüsen. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **268**, 1 (1941). Es werden verschiedene Analysenverfahren beschrieben.

Erickson, Betty, Nims, Avrin, Ira, Teague, D. Maxwell und *Williams, H. H.* (Detroit, Res. Laboratory of Childrens Fund Michigan): Mikromethoden zur Bestimmung von Sphingomyelin und Cholin. Anwendung zur Abschätzung der Phosphatidaufteilung (Sphingomyelin, Lecithin und Kephalin) im Blut und Gewebe. J. biol. Chemistry **135**, 671 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2151.

Ewing, Mary E. und *Blatherwick, N. R.* (New York, N. Y.): A method of collecting and transporting small blood samples for hemoglobin determination. J. Lab. clin. Med. **26**, 395 (1940).

Fiorentino, M. und *Boni, P.* (Laboratorien für Biochemie der Ospedale Riuniti, Napoli): Mikrotitration von Ferrocyanid mit Permanganat bei der Bestimmung des Blutzuckers. Biochem. Z. **307**, 245 (1941).

Goodson, W. M. und *Sheard, Ch.* (Rochester, Minn.): The photoelectric determination of bilirubin in urine with diazobenzenesulfonic acid. J. Lab. clin. Med. **26**, 423 (1940).

Hartmann, M. M. (San Francisco, Calif.): A rapid simple test for sulfanilamide and its derivatives. J. Lab. clin. Med. **26**, 401 (1940).

Havemann, R. (Pharmakologisches Institut der Universität Berlin): Die Bestimmung von Verdochromogenen im Blut mit dem lichtelektrischen Colorimeter. Klin. Wschr. **20**, 543 (1941).

Holmboe, H. S. und *Holmboe, R. W.* (Santa Barbara, Calif.): Modified

technique for prothrombin determination in blood. J. Lab. clin. Med. **26**, 408 (1940).

v. Issekutz, B., jr. (keine Ortsangabe): Bestimmung des Blutsauerstoffs mittels elektrischen Colorimeters. Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **197**, 332 (1941).

Johnston, G. W. und *Gibson, R. B.* (Iowa City, Iowa): A distilling apparatus and a procedure for the determination of alcohol in blood and urine. J. Lab. clin. Med. **26**, 399 (1940).

Karabin, M. S. und *Anderson, E. R.* (Chicago, Ill.): A simplified microtest of plasma prothrombin. J. Lab. clin. Med. **26**, 723 (1941).

Kato, Katsuji (Chicago, Ill.): A simple and accurate microfragility test for measuring erythrocyte resistance. J. Lab. clin. Med. **26**, 703 (1941).

Kowalew, Je. I. (Donetzky, Med. Institut): Zur Methodik der Bestimmung der Oberflächenspannung von Blutserum. Laboratoriumsprax. **15**, Nr. 10, 19; durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2566.

Kulberg, L. M. und *Gorlinski, A. K.* (Kiew, I. Mediz. Institut): Zur Histamin- und Histidinbestimmung im Blut. Laboratoriumsprax. **15**, Nr. 7/8, 21 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1203.

Kulberg, L. M. und *Pressmann, Sch. E.* (Kiew, Ernährungsinstitut): Cadmiummikromethode zur Glutathionbestimmung im Blut. Laboratoriumsprax. **15**, Nr. 4, 15 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1075.

Lesure, A. (Paris, Hôpital St. Antoine, Laboratoire de Clin. Médicale): Bestimmung der Amine im Blut. Colorimetrische Bestimmung des Histamin-, Tyramin- und Tryptamingehaltes im Blutserum. J. Pharmac. Chim. (9), **1** (132), 55 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1449.

Magyar, I. (Institut für Innere Krankheiten in der Stefaniestraße, Budapest): B_1-Vitamin im Harn nach der Belastung mit großen Dosen. Klin. Wschr. **20**, 425 (1941).

Martin, H. (Innere Abteilung des Städtischen Krankenhauses Posen): Über das Vorkommen von Vitamin C im menschlichen Stuhl. Klin. Wschr. **20**, 287 (1941). Genaue Angabe der Arbeitsmethodik zur Vitaminbestimmung.

Maxfield, M. E., Bazett, H. S., Chambers, C. C. und *Kelly, C.* (Philadelphia, University of Pennsylvania, Department of Physiology): Ein photoelektrisches Differentialcolorimeter zur Bestimmung der Hämoglobinkonzentration und kleiner Prozentgehalte von Kohlenoxydhämoglobin. Amer. J. Physiol. **129**, P 420 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2836.

Meek, S. F., Collins, G. R. und *Harrold, G. C.* (Detroit, Chrysler Corporation, Industrial Hygiene Laboratory): Korrelationskoeffizient zwischen basophiler Tüpfelung und Bleigehalt des Harns. J. ind. Hyg. Toxicol. **22**, 401 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 3267.

Mozolowski, W. (Wilna, Stephan Batory Univ., Institut für physiologische Chemie): Die quantitative Bestimmung der Glukuronsäure und ihrer Kopplungsprodukte mittels der Naphthoresorcinreaktion von *Tollens*. Biochemic. J. **34**, 823 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2151. Die

Methode kann auch auf Bestimmungen in Blut und Harn ihre Anwendung finden.

Nagajama, Takeyoshi, Tomoi, Toshio und *Sagara, Tamotsu* (Biochemisches Institut der Medizinischen Hochschule von Tokyo-Jikeikai): Über die quantitative Bestimmung von Vitamin C im Harn II. Biochem. Z. **307**, 107 (1941).

Naumann, H. N. (Louisville, Ky.): A simplified urea determination for routine blood chemistry. J. Lab. clin. Med. **26**, 405 (1940).

Noyons, E. C. (Laboratorium der R. K. Binnenziekenhuis te Eindhoven): Over een gelijktijde bepaling van calcium en magnesium in bloedserum. Pharmac. Weekbl. **78**, 105 (1941).

Olkenitzky, I. S. (keine Ortsangabe): Quantitative Bestimmung von Kohlenoxyd im Blut und in der Luft. Laboratoriumsprax. **15**, Nr. 10, 25 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2567.

Piper, H. G. (Universitäts-Hautklinik Leipzig): Zur Methodik der Sulfanilamidbestimmung im Blut und Serum. Klin. Wschr. **20**, 152 (1941).

Rechenberger, J., Patzelt, K. und *Schairer, E.* (Physiologisch-Chemische Anstalt und Pathologisch-Anatomische Anstalt der Friedrich-Schiller-Universität, Jena): Der Vitamin-A-Gehalt der Leber nach Röntgenbestrahlung. Klin. Wschr. **20**, 361 (1941).

Řeřabek, J. (Biologisches Laboratorium der A. G. Interpharma, Prag-Moderschan): Eine Modifikation der Mikromethode zur klinischen Prothrombinbestimmung. Klin. Wschr. **20**, 368 (1941).

Rutkowski, L. A. (keine Ortsangabe): Mikrochemische elektrophotocolorimetrische Phosphorbestimmung im Blut. Laboratoriumsprax. **15**, Nr. 5, 18 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 551.

Saviano, M. (Neapel, Università, Physiologisches Institut): Eine Technik zur Bestimmung des freien und gebundenen Cholesterins im Blut. Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz. **11**; 650 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 938.

Sazerac, R. und *Pouzergues, J.* (Institut Pasteur): Wismutnachweis in tierischen Zellen und Geweben. Ann. Inst. Pasteur **66**, 90 (1941); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2150.

Schmidt, W. J. (Zoologisches Institut der Universität Gießen): Polarisationsoptische Erforschung des Zahnbeins. Kolloid-Z. **94**, 203 (1941).

Servantie, L. und *Demange, G.* (Bordeaux): Colorimetrische Bestimmungsmethode für Sulfanilamid und seine Derivate in Körperflüssigkeiten. Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux **78**, 102 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2290.

Shay, H., Gershon-Cohen, J., Munro, F. L. und *Siplet, H.* (Philadelphia, Pa.): The determination of phenolred with the *Evelyn*-colorimeter. J. Lab. clin. Med. **26**, 732 (1941).

Smirnov, A. A. (Moskau, Akademie der Wissenschaften, Physiol. Pawlow-Institut): Bestimmung des p_H-Wertes mittels der Glaselektrode in kleinen Flüssigkeitsmengen und im zirkulierenden Blut. J. Physiol. USSR **26**, 305 (1939); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 551.

Sobel, A. E. und *Sobel, B. A.* (Brooklyn, N. Y.): The determination of calcium in urine. J. Lab. clin. Med. **26**, 585 (1940).

Stöger, R. (II. Medizinische Universitätsklinik in Wien): Der Blutzucker und das Vitamin C. Wiener klin. Wschr. **54**, 271 (1941).

Sure, B. und *Wilder, Violet* (Fayetteville, Ark.): Simplified photoelectric procedures for microdetermination of nonprotein nitrogen, urea nitrogen, creatine and creatinine of blood. J. Lab. clin. Med. **26**, 874 (1941).

Szép, Ö. (Gerichtlich-Chemisches Laboratorium des Medizinisch-Chemischen Institutes der Universität Debrecen, Ungarn): Weitere Beiträge zur Kenntnis des Quecksilbergehaltes des menschlichen Körpers. Biochem. Z. **307**, 79 (1941).

Szép, Ö. (ebenda): Zur Methodik der Arsenbestimmung in Haaren und Nägeln. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **267**, 29 (1941).

Verain, M., Michon, R., Rousseaux, R. und *Harmand, J.* (keine Ortsangabe): Zelle zur Messung des Widerstandes kleiner Mengen biologischer Flüssigkeiten. Anwendung auf die Cerebrospinalflüssigkeit. C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées **131**, 319 (1939); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1203.

Vilter, S. P., Koch, B. A. und *Spies, M. D.* (Cincinnati, Ohio): Coenzymes I und II in human blood. J. Lab. clin. Med. **26**, 31 (1940).

Wassiljew, A. M. und *Lissogurkaja, O. R.* (Kasan, Institut für Arbeitshygiene TNKS, Laboratorium für chemische Analyse des KChTJ): Über die maßanalytische Bestimmung von Magnesium und Phosphor. Trans. Kirov's Inst. chem. Technol. Kazan **7**, 81; durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2003.

Werch, S. C. (Chicago, Ill.): Clinical application of the microdiffusion method for the estimation of acetone. J. Lab. clin. Med. **26**, 878 (1941).

Wretlind, K. A. J. (keine Ortsangabe): The determination of bilirubin in blood. Nordisk Med. **7**, 1603 (1940); durch Chem. Abstr. **35**, 476 (1941).

Zeller, E. A. (Physiologisch-Chemisches Institut der Universität Basel): Über eine einfache Farbreaktion als Schwangerschaftsnachweis. Naturwiss. **28**, 712 (1941).

Zeller, E. A. (ebenda): Zur Mikrobestimmung des Ammoniaks, zugleich II. Mitteilung zur Methodik der Schwangerschaftsbestimmung. Helv. chim. Acta **23**, 1509 (1940).

Zeller, E. A. (ebenda): Über eine Ammoniakbestimmung als Schwangerschaftsreaktion. III. Mitteilung. Über die Methodik der chemischen Schwangerschaftsbeurteilung und -diagnose. Klin. Wschr. **20**, 220 (1941).

VI. Pharmazie, Toxikologie, forensische Chemie; verwandte Gebiete.[1]

Baranow, N. B. (Swerdlowsk, Institut für experimentelle Medizin): Bestimmung von Allylalkohol in Luft. Betriebs-Lab. **8**, 931 (1939); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1071.

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges.; Pharmaz. Zentralhalle Deutschland; Pharmac. Weekbl.; Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol.; Chem. Zbl.; Chem. Abstr. (soweit eingelangt); siehe außerdem sinngemäß in den Abschnitten I, II, III, IV, V, VII, IX.

Clarenburg, A., van Esveld, L. W. und *Reith, J. F.* (Rijks-Instituut voor de Volksgezondheit te Utrecht): Opsporing, verduurzamende werking en giftigheid van enkele broomhoudende conservermiddelen. Pharmac. Weekbl. **78**, 57 (1941).

Doldi, S. (Novara, Laboratorio Chimico A. N. J. C.): Colorimetrische Mikrobestimmung von Schwefel in Gasen. Atti X Congr. int. Chim., Roma **3**, 728 (1938); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1446.

Finkelnstein, Je. A. (Charkow, Versuchsstation für Tiefkühlung): Verfahren zur Bestimmung des Acetylengehaltes in der Luft von Industrieunternehmungen. Betriebs-Lab. **9**, 52 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2423.

Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel (Basel, Schweiz): Nachweis kleiner Mengen schädlicher Stoffe in Gasen. Schweiz. P. 210222.

Hartmann, M. M. (San Francisco, Calif.): A rapid simple test for sulfanilamide and its derivatives. J. Lab. clin. Med. **26**, 401 (1940).

Holste, A. (Pharmakologisches Institut der Universität Tübingen): Zum Nachweis gefäßerweiternder Wirkungen. Naunyn-Schmiedebergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. **197**, 426 (1941).

Kasstner, Je. P. (Dnepropetrowsk, Institut für Arbeitshygiene und Berufskrankheiten): Quantitative Bestimmung von Schwefeldioxyd in Luft durch Entfärbung von Fuchsin. Betriebs-Lab. **9**, 110 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2422.

Kasstner, Je. P. (Dnepropetrowsk, Institut für Arbeitshygiene): Photocolorimetrische Bestimmung von Schwefelwasserstoff in der Luft als CuS. J. Chim. appl. **12**, 1097 (1939); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 549.

Kofler, L. (Innsbruck, Universität, Pharmakognostisches Institut): Mikroskopische Methoden zum Nachweis von Giften. Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med. **34**, 353 (1940); durch Chem. Zbl. **1940 I**, 2837.

Kraul, R., Meyer, H. H. und *Meyer, H. H.* (Chemisches und physikalisches Staatsinstitut der Universität Hamburg): Ist der Nachweis von Blutspuren durch 3-Amino-phthalsäurehydrazid ein kennzeichnendes Verfahren? Angew. Chem. **54**, 213 (1941). Mikrophotographien.

Labat, J.-A. (keine Ortsangabe): Bemerkungen zur Ermittlung einiger Mineralgifte in der Toxikologie. Bull. Trav. Soc. Pharmac. Bordeaux **78**, 135 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2291.

Majewskaja, W. P. (Charkow, Institut für Arbeitsschutz): Bestimmung von Phenol und Kresolen in Luft. Betriebs-Lab. **8**, 812 (1939); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2423. Phenol und m- oder o-Kresol sind nicht unter 5 γ, p-Kresol nicht unter 15 γ bestimmbar.

Morehead, F. F. (Roanoke, Va., American Viscose Company): Schwefelkohlenstoffbestimmung in Luft mit Hilfe von Kupfer und Diäthylamin in 2-Methoxyäthanol. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 373 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 933.

Piper, H. G. (Universitäts-Hautklinik Leipzig): Zur Methodik der Sulfanilamidbestimmung im Blut und Serum. Klin. Wschr. **20**, 152 (1941).

Ponomarenko, W. W. (keine Ortsangabe): Colorimetrische Bestimmung von geringen p-Nitroanilinmengen in Luft. Betriebs-Lab. **9**, 111

(1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2563. Ergänzungen zu der in Chem. Zbl. **1941 I**, 1070 referierten Arbeit desselben Autors [Betriebs-Lab. **8**, 996 (1939)].

Rubanik, M. und *Ssadownikowa, Je.* (keine Ortsangabe): Photoelektrische Methode der Acetylenbestimmung in Luft. Neuheiten Techn. **9**, Nr. 9, 32 (1939); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2423.

Schulek, E. und *Kovács, J.* (Chemische Abteilung des Königl. Ungarischen Staatl. Hygienischen Institutes, Budapest): Über die bromatometrische Bestimmung von Antipyrin. Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **82**, 1 (1941).

Sellés, E. (Madrid, Institut Nacional de Toxicologia): Der Nachweis von Barbitursäurespuren mittels der Reaktion von *Parri*. An. Soc. españ. Fisica Quím. **36** ([5] 2), 115 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 938.

Stas, M. E. (Rijksinstituut voor de Volksgezondheid, Utrecht, Sterrenbosch 1): Het aantasten van loodhoudend tin en soldeer door milk en karnemelk. Pharmac. Weekbl. **78**, 25 (1941).

Stempel, B. (Chemische Untersuchungsstelle des Wehrkreises VI, Münster i. W.): Verschärfung des Nachweises der schwefligen Säure. Z. analyt. Chem. **120**, 311 (1940).

Szép, Ö. (Gerichtlich-Chemisches Laboratorium des Medizinisch-Chemischen Institutes der Universität Debrecen, Ungarn): Weitere Beiträge zur Kenntnis des Quecksilbergehaltes des menschlichen Körpers. Biochem. Z. **307**, 79 (1941).

Szép, Ö. (ebenda): Zur Methodik der Arsenbestimmung in Haaren und Nägeln. Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **267**, 29 (1941).

Vastagh, G. (Hygienische Abteilung des Königl. Ungarischen Staatl. Hygienischen Institutes, Budapest): Die Bestimmung des Vitamin A, besonders in Arzneipräparaten. I. Teil. Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **279**, 51 (1941).

Wagenaar, G. H. (Rotterdam): Een nieuw specifiek reagens op barbituurzuurderivaten en saccharin. Pharmac. Weekbl. **78**, 345 (1941). Eine Reihe von Mikrobildern.

Wachsmuth, H. (Antwerpen): Über neue Alkaloidreagenzien. Natuurwetensch. Tijdschr. **22**, 240 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2002.

VII. Pflanzenphysiologische Chemie; Agrikulturchemie; Nahrungsmittelchemie.[1]

Berg, R. (Dresden, Weißer Hirsch): Die Spurenelemente in unserer Nahrung und in unserem Körper. Ernähr., Beih. Nr. 7, 1 (1940).

Bohm, E. (Allenstein in Ostpreußen): Refraktion und Amylasenachweis im Bleiessigserum der Milch. Refraktion in Milcherzeugnissen. Z. Unters. Lebensmittel **80**, 417 (1940).

---

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Z. analyt. Chem.; Z. Unters. Lebensmittel; Chem. Zbl.; Chem. Abstr.; siehe auch sinngemäß in den Abschnitten II, III, IV, VI.

Diemair, W. und *Fresenius, W.* (Universitäts-Institut für Nahrungsmittelchemie, Frankfurt a. M.): Über den Vitamin-C-Gehalt bestrahlter Milch. Z. analyt. Chem. **120**, 313 (1940).

Diemair, W. und *Koch, J.* (ebenda): Über abspaltbare Schwefelverbindungen und ihre Bedeutung bei der Gemüsekonservierung. Z. Unters. Lebensmittel **80**, 305 (1940).

Ferguson, Wm. und *Wright, L. E.* (keine Ortsangabe): Microelement studies with special reference to the element boron. Sci. Agric. **20**, 470 (1940); durch Chem. Abstr. **35**, 561 (1941).

Fielding Reed, J. und *Cunnings, R. W.* (Ithaca, N. Y., Cornell University, Department of Agronomy): Die Bestimmung von Zink in Pflanzenmaterial unter Benützung der Quecksilbertropfelektrode. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 489 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1711. Es wurde eine Bestimmung von Zink in Pflanzenmaterial und im Boden ausgearbeitet.

Glavind, J. und *Heegaard, E.* (Biochemisches Institut der Universität Kopenhagen und California, Institute of Technology, Pasadena): Über die Bestimmung von Carotin in getrocknetem Spinat. Z. Unters. Lebensmittel **80**, 254 (1940).

Griebel, C. (Preußische Landesanstalt für Lebensmittel, Arzneimittel und gerichtliche Chemie in Berlin-Charlottenburg): Nachweis von Cellulosederivaten in Lebensmitteln. Z. Unters. Lebensmittel **81**, 209 (1941).

Grohmann, H. (Pfälz. chemische Untersuchungsanstalt in Speyer a. Rh.): Beitrag zum Natriumgehalt des Weines. Z. Unters. Lebensmittel **81**, 27 (1941).

Jachimowicz, Th. (Institut für Gemüsebau der Versuchs- und Forschungsanstalt für Gartenbau in Eisgrub, Niederdonau): Vitamin-C-Untersuchungen an Paprika. Biochem. Z. **307**, 387 (1941).

Kirk, P. L. (Berkeley, California, University, Division of Biochemistry): Anwendung der Mikrochemie in der biochemischen Analyse. Annu. Rev. Biochem. **9**, 593 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2150.

Kluge, H. (Hygienisches Institut, Landsberg a. d. Warthe, Chemische und Nahrungsmittelchemische Abteilung): Über den Nachweis von aufgeschlossenem Milcheiweiß und Magermilchpulver in Fleisch und Wurst. Z. Unters. Lebensmittel **80**, 209 (1940).

Kocsis, E. A., Csokán, P. und *Horvai, R.* (Institut für allgemeine und anorganische Chemie der Universität Szeged, Ungarn): Weinfarbenuntersuchung mittels Capillar-Luminescenz-Analyse. Z. Unters. Lebensmittel **81**, 316 (1941).

Kotelkow, N. S. und *Kotelkowa, K. P.* (Saratow, Landwirtschaftliches Institut): Bestimmung kleiner Chlorkonzentrationen. J. Chim. appl. **12**, 1092 (1939); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 550.

McHargue, J. S., Offutt, E. B. und *Hodgkiss, W. S.* (Lexington, Wy.): Spektroskopische Methoden zur Bestimmung von Bor in pflanzlichen und tierischen Materialien. Proc. Soil Sci. Soc. America **4**, 308 (1939); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2975.

Mitra, K., Mittra, H. C. und *Roy, A. C.* (Nutrition Scheme, Public Health Laboratories, Bankipur, Patna): Nutrition studies in Bihar. Part III. Estimation of carotene and ascorbic acid in common fruits and vegetables. J. Indian chem. Soc. **17**, 247 (1940).

Öy, E. (keine Ortsangabe): Content of iron, manganese and boron in seaweeds and kelp. Tidsskr. Kjemi Bergves. **20**, 114 (1940); durch Chem. Abstr. **35**, 492 (1941).

Olson, L. C. und *de Turk, E. E.* (Illinois, Agr. Exp. Station): Schnellbestimmung von Bor mit Chinalizarin und einem photoelektrischen Colorimeter. Soil Sci. **50**, 257 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2288.

Schtatnow, W. J. (keine Ortsangabe): Bestimmung von Stickstoff, Phosphor, Kalium und löslicher Zucker in kleinen Einwaagen pflanzlicher Substanz. Chemisat. soc. Agric. **9**, Nr. 9, 44 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2425.

Tasman, A. (Utrecht, Rijksinstituut voor de Volksgezondheid): Der Nachweis kleiner Mengen Kampfgase in Bodenproben und Lebensmitteln. Pro Cive **2**, 102 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 609.

Tschérwenoff, G. (Widin, Bulgarien): Methode zum mikroskopischen Nachweis von Bakterien im Wein. Angew. Chem. **54**, 199 (1941). Zuschrift.

Virtanen, A. J. und *Virtanen, E.* (Helsinki, Biochemisches Institut): Der Jodgehalt des Harns und der täglichen Nahrung des Menschen in Finnland. Acta med. scand. **105**, 268 (1940).

De Wael, J. (Utrecht, Laboratorium voor medisch veterinaire chemie der Rijksuniversiteit): Die quantitative Bestimmung des Mangans im Weidegras. Recueil Trav. chim. Pays-Bas **60**, 260 (1941).

Wildmann, S. G. und *Hansen, E.* (Oregon, State College): Eine Halbmikromethode zur Bestimmung des reduzierenden Zuckers. Plant Physiol. **15**, 719 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1852.

Willberg, B. (Städtisches Laboratorium zu Helsingförs): Bestimmung von Vitamin C in Äpfeln und Birnen. Z. Unters. Lebensmittel **81**, 117 (1941).

Yagoda, H. (keine Ortsangabe): Localization of certain chemical constituants in plant and chemical tissues—an electrographic method. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 698 (1940); durch Chem. Abstr. **35**, 476 (1941).

VIII. Angewandte Chemie (technische Chemie, Mineralchemie usw.).[1]

Bach, J. M. und *Trelles, R. A.* (keine Ortsangabe): A new method for the determination of vanadium in water. An. Asoc. quím. argent. **28**, 111; Bol. obras sanit. nación quím. (Buenos Aires) **4**, 135 (1940): durch Chem. Abstr. **35**, 545 (1941).

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Österr. Chemiker-Ztg.; Z. analyt. Chem.; Chem. Weekbl.; J. Soc. chem. Ind. Japan: Chem. Zbl.; Chem. Abstr. (soweit eingelangt); siehe auch sinngemäß in allen bisher angeführten Abschnitten (ausgenommen V, VI) und in Abschnitt IX.

Balz, G. (Stuttgart, R. Bosch G. m. b. H., Abteilung Stoffentwicklung): Die spektrographische Bestimmung kleiner Gehalte von Zink in Aluminium und seinen Legierungen. Aluminium **22**, 341 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 550.

Coleman, S. A. (keine Ortsangabe): Detection of zinc or cadmium in plating on metals. Chemist-Analyst **29**, 81 (1940); durch Chem. Abstr. **35**, 405 (1941).

Eitel, W. (Kaiser-Wilhelm-Institut für Silikatforschung, Berlin-Dahlem): Neuere Ergebnisse der Erforschung der Zemente. Angew. Chem. **54**, 185 (1941). Eine große Anzahl von Mikrobildern.

Grant, J. (keine Ortsangabe): Determination of small quantities of water in oils. Chemist-Analyst **29**, 79 (1940); durch Chem. Abstr. **35**, 408 (1941).

Hirano, Shizo (Institute of Techno-Analytical Chemistry, Faculty of Engineering, Tokyo, Imperial University): Indicators of the determination of combined nitrogen in iron and steel. J. Soc. chem. Ind. Japan, suppl. Bind. **44**, 32 (1941).

Hoffmann, J. (Institut für chemische Technologie anorganischer Stoffe der Technischen Hochschule Wien): Die experimentelle Sicherstellung von Uranspuren im Karlsbader Sprudelsalz. Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **279**, 29 (1941).

Howe, D. E. und *Mellon, M. G.* (Lafayette, Ind., Purdue University): Colorimetrische Eisenbestimmung mit Salicylaldoxim. Eine spektrophotometrische Studie. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 448 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1201.

Kuroda, Kazuo (Chemical Institute, Faculty of Science, Imperial University, Tokyo): Copper, lead and tin content of the hot springs of Japan. Bull. chem. Soc. Japan **15**, 439 (1940).

Kuroda, Kazuo (ebenda): The copper content of the hot springs of Yunohanazawa, Hakone, Kanagawa Prefecture, and of the hot springs of Osoreyama, Aomori Prefecture. Bull. chem. Soc. Japan **16**, 69 (1941).

Lucchi, L. (Mailand, Politecnico, Laboratorio di Elettrochimico): Bestimmung kleiner Mengen Kupfer in Aluminium nach der polarographischen Methode. Atti X Congr. int. Chim., Roma **3**, 429; durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1331.

Lurje, Ju. Ju., Tal, E. M. und *Flügelmann, L. B.* (Moskau, Institut für farbige Metalle): Bestimmung von sehr kleinen Antimonmengen in Elektrolytbädern und metallischem Zink. Betriebs-Lab. 8, 1222 (1939); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1447.

Mann, K. E. (Metallaboratorium der I. G. Farbenindustrie A. G., Bitterfeld): Die quantitative, spektralanalytische Betriebsanalyse der Elektronlegierungen. Spectrochim. Acta (Berlin) **1**, 563 (1941).

Masi, O. (Istituto Scientifico Tecnico *Ernesto Breda*, Sesto S. Giovanni-Milano): La determinazione spettrografica del berillio in acciai comuni e speciali. Spectrochim. Acta (Berlin) **1**, 501 (1941).

Masi, O. (ebenda): La determinazione spettrografica del boro nel acciai. Spectrochim. Acta (Berlin) **1**, 462 (1941).

Mitchell, R. L. (keine Ortsangabe): The spectrographic determination of trace elements in soils. I. The cathode layer arc. J. Soc. chem. Ind. **59**, 210 (1940); durch Chem. Abstr. **35**, 556 (1941).

Mueller, A. S. (keine Ortsangabe): Improved persulfate-arsenite method for the determination of manganese. Chemist-Analyst **29**, 78 (1940); durch Chem. Abstr. **35**, 405 (1941). Die Methode ist besonders geeignet für Legierungen mit niedrigem Mangangehalt.

Nakai, Toshio (Tokyo, Imperial Industrial Research Institute, Shibuyaku, Tokyo): Radium content of mineral springs in Japan. Bull. chem. Soc. Japan **15**, 333 (1940).

Oana, Shinya und *Kuroda, Kazuo* (Chemisches Institut, Naturwissenschaftliche Fakultät, Kaiserliche Universität zu Tokyo): Geochemische Untersuchung der Vulkane in Japan. XXIV. Radongehalt von Mineralwässern in Masutomi. Bull. chem. Soc. Japan **15**, 485 (1940).

Richter, F. (Chemisches Laboratorium der AGIL-Chemie, Berlin-Oberschöneweide): p-Oxyphenylarsinsäure als spezifisches Fällungsreagens für Titan bei der Analyse von Titanerzen. Z. analyt. Chem. **121**, 1 (1941).

Schapiro, M. Ja. (Odessa, Institut für seltene Metalle): Bestimmung von kleinen Antimonmengen in Quecksilbererzen. Betriebs-Lab. **8**, 986 (1939); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2564.

Schubert, Rea (Lautawerk, Lausitz, Ver. Aluminium-Werke A. G.): Über die colorimetrische Kupferbestimmung in Leichtmetall-Legierungen. Angew. Chem. **54**, 87 (1941).

Seith, W. und *Herrmann, J.* (Institut für physikalische Chemie der Universität Münster i. W.): Spektralanalyse der Verunreinigungen im Zink. Spectrochim. Acta (Berlin) **1**, 548 (1941).

Ssuchenko, K. A. (Institut für Luftfahrtmaterialien): Bestimmung von Lithium in Aluminiumlegierungen nach der spektralanalytischen Methode. Betriebs-Lab. **8**, 836 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 804.

Swaginzew, O. Je., Worobjewa, W. A. und *Schabarin, S. K.* (keine Ortsangabe): Bestimmung von Gold in Erzen nach dem Naßverfahren. Betriebs-Lab. **8**, 909 (1939); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2566.

Thanheiser, G. und *Heyes, J.* (Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung, Düsseldorf): Die spektralanalytische Untersuchung kleiner Flächenelemente. Chem. Fabrik **14**, 75 (1941).

Toishi, Kenzo (Tokyo, Imperial University): Einige spektrochemische Verfahren zur Analyse von Mineralproben mit besonderer Berücksichtigung der Golderze. Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **38**, 87 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1850.

Weibke, F. und *Frhr. Quadt, U.* (Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung, Stuttgart): Die aluminothermische Gewinnung von Chrom-Wolfram-Legierungen. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **46**, 635 (1940).

Young, J. H. (keine Ortsangabe): Detection of small amounts of proteins on the surface of metal plates. Analyst **65**, 564 (1940); durch Chem. Abstr. **35**, 409 (1941).

IX. Apparative Behelfe.[1]

Bernhardt, E. O. (Jena, Zeisswerke): Der Zeiss-Mikrohärteprüfer; seine optischen Systeme. Zeiss-Nachr. **3**, 280 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1327.

Burger, M. (keine Ortsangabe): An improved semi-microburet. Chemist-Analyst **29**, 94 (1940); durch Chem. Abstr. **35**, 345 (1941).

Ferguson, G. E. und *Scheflan, L.* (Newark, N. J., Pyrene Manufact. Comp.): Mikrobecher mit flachem Boden als Wäge- und Reaktionsgefäße bei *Kjeldahl*-Analysen von viskosen Flüssigkeiten. Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 553 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1851.

Froman, D. K. und *McFarlane, W. D.* (keine Ortsangabe): Photoelektrisches Colorimeter-Fluorometer. Canad. J. Res., Sect. B **18**, 240 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 549.

Jermin, W. N. und *Dmitrijew, B. G.* (Tomsk, Staatsuniversität): Herstellung von spektralreinen Kohleelektroden. Betriebs-Lab. **9**, 115 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2421.

Kuck, J. und *Loewenstein, E.* (New York, College of the City): Eine neue *Sartorius-Ramberg*-Mikrowaage. J. chem. Educat. **17**, 171 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 1066.

Lloyd, H. und *Guénault, E. M.* (Sheffield, Safety in Mines Research Board): Ein selbstregistrierendes Mikrophotometer. J. sci. Instruments **17**, 103 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2563.

Moll, W. I. H. und *Burger, H. C.* (keine Ortsangabe): Eine Pipette zur Dosierung kleiner Gasmengen. Z. techn. Physik **21**, 203 (1940); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 408.

Morgan, R. H. und *Weinhouse, S.* (Chicago, Ill.): An inexpensive alternating current photoelectric colorimeter. J. Lab. clin. Med. **26**, 416 (1940).

Le Roux, P. (keine Ortsangabe): Über das Mikroradiometer. Konstruktion neuer Modelle. C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **212**, 232 (1941); durch Chem. Zbl. **1941 I**, 2974.

Verain, M. (Nançy, Labor. Central des Hôpitaux): Photoelektrisches Mikrophotometer. Atti X Congr. int. Chim., Roma **4**, 478 (1938).

Zeiss, Firma Carl (Erfinder *Heinrich Hanemann*, Berlin): Mikrohärteprüfer zum Bestimmen der Härte von Gefügebestandteilen. D. R. P. 703584, Kl. 42k; durch Chem. Zbl. **1941 I**, 3267.

[1] *Durchgesehen werden vor allem:* Angew. Chem.; Chemiker-Ztg.; Z. analyt. Chem.; J. Lab. clin. Med.; Chem. Zbl.; Chem. Abstr. (soweit eingelangt); siehe auch sinngemäß in allen angeführten Abschnitten.

Buchbesprechungen.

Friedrich Hecht und *Julius Donau*: **Anorganische Mikrogewichtsanalyse.** (1. Band der Sammlung „Reine und angewandte Mikrochemie in Einzeldarstellungen".) Mit 102 Abb., XVII und 350 S. Wien: Julius Springer 1940. RM 27,—; geb. RM 28,50.

Gegenstand des Buches sind in erster Linie die Milligrammverfahren der anorganischen Gewichtsanalyse. Die erste Hälfte ist einer Darstellung der erprobten Arbeitstechnik gewidmet und in der zweiten Hälfte sind die wichtigsten Bestimmungs- und Trennungsmethoden beschrieben.

Der erste, allgemeine Teil enthält Kapitel über Waagen, Wägungsformen, Probenahme, Einwaage, Lösen und Aufschließen, Reagenzien, Rückstandsbestimmungen, Fällen und Fällungsgeräte, Filtration, Lösen und Umfällen von Niederschlägen, Trocknen der Niederschläge, Glühen der Niederschläge, Abdampfen, Abrauchen, Elektrolyse und Dichtebestimmung. Die Arbeitsweisen unter Benutzung der Filterstäbchen und Filterbecher von *F. Emich*, des Filterröhrchens und des Mikro-*Neubauer*-Tiegels von *F. Pregl* und der Platinfolieschälchen von *J. Donau* sind eingehend beschrieben. Die Mikrowaage von *W. H. F. Kuhlmann* und die neue Waage von *J. Donau* werden näher besprochen. Ausführliche Anleitungen für die Aufstellung und den Gebrauch sind gegeben. Auf die Besprechung allgemeiner Grundsätze in den Abschnitten über Wägungsformen und Reagenzien sei besonders hingewiesen. Das Kapitel „Geräte und Teiloperationen der Analyse" (Seiten 62 bis 143) bringt nicht nur eine reiche Auswahl von Methoden, sondern ist auch wertvoll wegen der vielen praktischen Ratschläge.

Der spezielle Teil enthält Bestimmungsmethoden für alle bekannten Elemente mit Ausnahme von Hafnium, Niob, Tantal, Wolfram, Bor, Gallium, Indium, Germanium, Fluor, der Edelgase und der radioaktiven Elemente. Zahlreiche Trennungsverfahren sind beschrieben, die für die Analyse von Kupfer- und Zinnlegierungen und für die Analyse von Silikatgesteinen benötigt werden. Besondere Abschnitte sind der Analyse von Gold- und Silberlegierungen, der Mineralanalyse, der Bestimmung von kleinen Bleimengen in Allaniten und der Bestimmung von Halogenen und Schwefel in organischen Substanzen nach dem Verfahren von *Carius* gewidmet.

Zusammenfassend sei gesagt, daß das vorliegende Buch eine außerordentlich wichtige Ergänzung der mikrochemischen Literatur darstellt. Die Nachfrage nach einer zusammenfassenden Darstellung quantitativer Mikromethoden für die anorganische Analyse ist in den letzten zwanzig Jahren immer dringender geworden. Ein Bedürfnis der praktisch tätigen Mikroanalytiker ist nun in zufriedenstellender Weise gestillt. Die Verfasser des Buches haben die meisten der beschriebenen Verfahren selbst ausgearbeitet und sind mit allen Einzelheiten mikrogravimetrischer Arbeit gründlich vertraut.

A. A. Benedetti-Pichler-New York.

Autorenverzeichnis.

de Almeida, A. G. Über die Wahl der Grundfarbempfindungen der Dreifarbentheorie. S. 238.

Alber, H. K. Systematische Untersuchungen auf dem Gebiete der qualitativen organischen Mikroanalyse. S. 294.

Ardenne, M. v. Elektronen-Übermikroskopie. (Besprechung.) S. 134.

Beck, G. Zum Nachweis von Barbitalen und Sulfamiden. S. 206.

Besso, Z., s. *Wenger, P.* S. 240.

Biltz, H. und *W. Biltz.* Ausführung quantitativer Analysen. (Besprechung.) S. 135.

Biltz, W., s. *Biltz, H.* S. 135.

Chamot, E. M. and *C. W. Mason.* Handbook of Chemical Microscopy. (Besprechung.) S. 136.

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden. (Besprechung.) S. 150.

Dangl, F. Über das Verhalten von Paraffin beim Erstarren. S. 87.

Donau, J., s. *Hecht, F.* S. 352.

Dubský, J. V. Die Reaktion der Ferrisalze mit der Isonitroso-thioglykolsäure. S. 213.

Emich, F., In Memoriam. S. 159.

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. (Besprechung.) S. 138.

Fink, F., s. *Funck, E.* S. 249, 269.

Frediani, H. A. and *L. Gamble.* Reagents for Qualitative Inorganic Analysis. I. S. 22.

Funck, E. Ein neuer Destillationsapparat. S. 247.

Funck, E. und *F. Fink.* Über Lebertran und Lebertranemulsion. S. 249.

Funck, E. und *F. Fink.* Über Secale cornutum. S. 269.

Gamble, L., s. *Frediani, H. A.* S. 22.

Gebührenverzeichnis, Allgemeines Deutsches, für Chemiker. (Besprechung.) S. 134.

Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie. Systemnummer 38: Thallium, Lfg. 2; Systemnummer 68: Platin, Teil A, Lfg. 2, Lfg. 4, Teil B, Lfg. 2, Lfg. 3, Teil C, Lfg. 2, Lfg. 3; Systemnummer 59: Eisen, Teil C, Lfg. 2, Teil F II, Lfg. 2; Probeband. (Besprechung.) S. 153 bis 155.

Hagedorn, H., s. *Matthiessen, G.* S. 55.

Handbuch der analytischen Chemie. III. Teil, Bd. Ia, Bd. IIa. (Besprechung.) S. 155.

Hecht, F. und *J. Donau.* Anorganische Mikrogewichtsanalyse. (Besprechung.) S. 352.

Hecht, F., E. Kroupa und *I. Th. Koss-Rosenqvist.* Beiträge zur Mikro-Mineralanalyse. S. 94.

Hessenbruch, W. Metalle und Legierungen für hohe Temperaturen. (Besprechung.) S. 140.

Hoffman, J. I., s. *Lundell, G. E. F.* S. 156.

Horvai, R., s. *Kocsis, E. A.* S. 44.

Hurka, W. Über die Titerstellung. S. 252.

Hurka, W. und *H. Lieb.* Über die Acetylbestimmung. S. 258.

Hynes, W. A. and *L. K. Yanowski.* Studies on the Application of Salts of Complex Cations to the Microscopic Detection of Anions. XIII. S. 265.

Hynes, W. A., s. *Yanowski, L. K.* S. 1, 235.

I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft. Veröffentlichungen des Wissenschaftlichen Zentral-Laboratoriums der photographischen Abteilung Agfa. (Besprechung.) S. 140.

Jahrbuch des deutschen Chemiewerkers 1941. (Besprechung.) S. 142.

Jurány, H. Beiträge zur mikroanalytischen Kenntnis des Zinks und Cadmiums. S. 273.

Karrer, P. Lehrbuch der organischen Chemie. (Besprechung.) S. 142.

Kocsis, E. A. Zur Tüpfelanalyse von Kupfer, Silber und Nickel. S. 166.
Kocsis, E. A. u. *R. Horvai.* Beiträge zur Tüpfelreaktion des Cupri-Ions. S. 44.
Kopfermann, H. Kernmomente. (Besprechung.) S. 143.
Koss-Rosenqvist, I. Th., s. *Hecht, F.* S. 94.
Krainick, H. G. Photometrische Mikrobestimmung der Kohlehydrate. S. 46.
Kroupa, E., s. *Hecht, F.* S. 94.
Kühnau, J., s. *Stepp, W.* S. 149.
Küster, F. W. und *A. Thiel.* Logarithmische Rechentafeln. (Besprechung.) S. 143.
Lieb, H., s. *Hurka, W.* S. 258.
Limburgerhof, Arbeiten der Landwirtschaftlichen Versuchsstation. (Besprechung.) S. 138.
Löwe, F. Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners. (Besprechung.) S. 145.
Lunde, G. Vitamine in frischen und konservierten Nahrungsmitteln. (Besprechung.) S. 145.
Lundell, G. E. F. and *J. I. Hoffman.* Outlines of Methods of Chemical Analysis. (Besprechung.) S. 156.
Martini, A. Eine neue spezifische und sehr empfindliche mikrochemische Reaktion des Coffeins. S. 170.
Martini, A. Über einige mikrochemische Erkennungs- und Unterscheidungsreaktionen der Anionen CrO_4'', Cr_2O_7'' und SCN'. S. 173.
Mason, C. W., s. *Chamot, E. M.* S. 136.
Matthiessen, G. und *H. Hagedorn.* Über das Verhalten einiger 2,4-Dinitrophenylhydrazone im Mikroschmelzpunktbestimmungsapparat nach *Kofler.* S. 55.
Merck, E. Prüfung der chemischen Reagenzien auf Reinheit. (Besprechung.) S. 146.
Michel, F. Über eine neue spezifische Farbreaktion auf Borsäure. S. 63.
Mika, J. Zur Mikrotitration der Kieselsäure. S. 219.
Müller, E. Neuere Anschauungen der organischen Chemie. (Besprechung.) S. 146.
Nadler, E. Fortlaufende Literaturübersicht über Arbeiten mikrochemischen Inhaltes. S. 100, 329.
Pflücke, M. Periodica Chimica. (Besprechung.) S. 148.
Physikalische Methoden der Analytischen Chemie. III. Teil. (Besprechung.) S. 157.
Rózsa, P., s. *Schulek, E.* S. 178.
Rudolph, W. Vitamin C und Ernährung. (Besprechung.) S. 149.
Schroeder, H., s. *Stepp, W.* S. 149.
Schulek, E. und *P. Rózsa.* Cerimetrisches Verfahren zur Bestimmung der Chinone, insbesondere des 2-Methyl-1,4-naphthochinons mit Vitamin K-ähnlicher Wirkung. Eine Farbreaktion des 2-Methyl-1,4-naphthochinons. S. 178.
Stepp, W., J. Kühnau und *H. Schroeder.* Die Vitamine und ihre klinische Anwendung. (Besprechung.) S. 149.
Teichmann, K. Histochemische Beobachtungen über das Violaquercitrin an bunten Rassen von *Viola tricolor.* S. 194.
Thiel, A., s. *Küster, F. W.* S. 143.
Tschermak-Seysenegg, A. v. Zur Demonstration der Kristallisationsströme. S. 160.
Vogel, H. Chemie und Technik der Vitamine. (Besprechung.) S. 150.
Wenger, P. et *Z. Besso.* Sur le microdosage du Cuivre au moyen de l'acide anthranilique. S. 240.
Wiesenberger, E. Die mikrochemische Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen. S. 73.
Yanowski, L. K. and *W. A. Hynes.* Studies on the Application of Salts of Complex Cations to the Microscopic Detection of Anions. X. S. 1; XII. S. 235.
Yanowski, L. K., s. *Hynes, W. A.* S. 265.

Herausgeber und Eigentümer: Springer-Verlag in Wien I, Schottengasse 4. — Für den Inhalt verantwortlich: Doz. Dr. habil. *Friedrich Hecht*, Wien IX, Währingerstraße 38. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.